



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

Monitoraggio ambientale integrato nel progetto One Health Citizen Science

Definizione degli inquinanti prioritari del SIN di Porto Marghera
tramite lo sviluppo di un sistema di supporto alle decisioni

Relatore

Dr. Marco Roman

Correlatrici

Dr.ssa Elena Gregoris

Dr.ssa Vanessa Groppi

Laureando

Mauro Penso

Matricola 875832

Anno Accademico

2023 / 2024

Sommario

ABSTRACT	4
OBIETTIVO DELLA TESI	5
1. INTRODUZIONE	6
1.1 Il progetto One Health Citizen Science	7
1.2 Inquinanti selezionati e riferimenti normativi	12
2. METODOLOGIA	33
2.1 Analisi Multicriterio	33
2.2 Reperimento delle informazioni tossicologiche	38
2.2.1 Tossicità acuta	38
2.2.2 Tossicità riproduttiva	39
2.2.3 Cancerogenicità	40
2.2.4 Tossicità acquatica	42
2.2.5 Assunzioni specifiche per le informazioni tossicologiche	43
2.3 Reperimento e organizzazione dei dati analitici ambientali	44
2.3.1 Assunzioni specifiche per i dati analitici ambientali	46
2.3.2 Valutazione ed estrazione dei dati analitici ambientali	48
2.4 Identificazione dei criteri, omogenizzazione e normalizzazione dei dati	54
2.5 Determinazione dei pesi e calcolo degli scores	59
2.5.1 Pericolosità	59
2.5.2 Esposizione	61
2.5.3 Criticità	64
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	65
3.1 Analisi degli scores di pericolosità totale	65
3.2 Analisi di sensitività per gli scores di pericolosità	67
3.3 Analisi degli scores di esposizione	76
3.3.1 Suoli	76
3.3.2 Aria	79
3.3.3 Acque	82
3.3.4 Sedimenti	84
3.4 Analisi degli scores di criticità totale e dell'influenza delle matrici	86
3.5 Analisi di sensitività degli scores di esposizione e di criticità	90

4	CONCLUSIONI -----	97
5	RINGRAZIAMENTI-----	102
6	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA -----	103
	APPENDICE 1: FONTI -----	107
	APPENDICE 2: ANALISI DI SENSITIVITÀ PERICOLOSITÀ -----	109
	APPENDICE 3: ANALISI DI SENSITIVITÀ ESPOSIZIONE-----	116

ABSTRACT

Il lavoro di tesi si prefigge di sviluppare e discutere un sistema di supporto alle decisioni per la valutazione e la pianificazione del monitoraggio ambientale integrato del Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera, da implementarsi nel progetto One Health Citizen Science. È stata inizialmente condotta un'approfondita raccolta di dati storici di monitoraggio e di dati tossicologici relativi a tutti gli inquinanti e tutte le matrici rilevanti. È seguita l'armonizzazione dei dati e l'elaborazione di un sistema per la produzione di indici sintetici di pericolosità, esposizione e criticità mediante applicazione dell'analisi multicriterio; identificazione di inquinanti e criteri prioritari; elaborazione di scenari di aggiornamento della criticità orientati alla pianificazione di nuove campagne di monitoraggio ambientale. La parte sperimentale condotta, ha previsto l'applicazione dell'analisi multicriterio per la definizione di indici sintetici di pericolosità, esposizione e criticità, la successiva identificazione degli inquinanti di prioritario interesse e l'elaborazione di scenari di aggiornamento della criticità. Dai risultati ci si aspetta di ottenere un'identificazione di inquinanti e criteri prioritari con l'elaborazione di scenari di aggiornamento della criticità orientati alla pianificazione di nuove campagne di monitoraggio ambientale nell'area di Porto Marghera.

OBIETTIVO DELLA TESI

Questo lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di sviluppare, testare e valutare un sistema di supporto alle decisioni, basato sul metodo dell'Analisi Multicriterio, per la prioritizzazione degli inquinanti che possa essere implementato nel guidare la pianificazione di future campagne di monitoraggio ambientale nell'area del Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera. Lo studio si colloca tra le attività coordinate dalla Direzione Prevenzione, Sicurezza Alimentare, Veterinaria della Regione del Veneto nell'ambito del progetto "One Health Citizen Science".

1. INTRODUZIONE

I Siti di Interesse Nazionale (SIN) sono estese aree di territorio caratterizzate da contaminazione storica e rilevante, che può riguardare tutte le matrici ambientali. Per la significatività della contaminazione e ai fini della bonifica, i SIN sono identificati dal Ministero della Transizione Ecologica (MiTE) secondo i principi e criteri stabiliti dall'articolo 252, comma 1 del d.lgs. 152/06, ovvero sulla base delle caratteristiche del sito, della tipologia e pericolosità degli inquinanti presenti, dell'impatto sull'ambiente, sui beni culturali e ambientali, e soprattutto sulla base del rischio sanitario ed ecologico.

Ad oggi esistono 42 SIN distribuiti su tutto il territorio nazionale come mostrato nella mappa in Figura 1.1. La loro perimetrazione è definita mediante decreto del MiTE in accordo con le regioni interessate, può comprendere sia aree terrestri che marine, e può variare nel tempo (ISPRA, 2024).

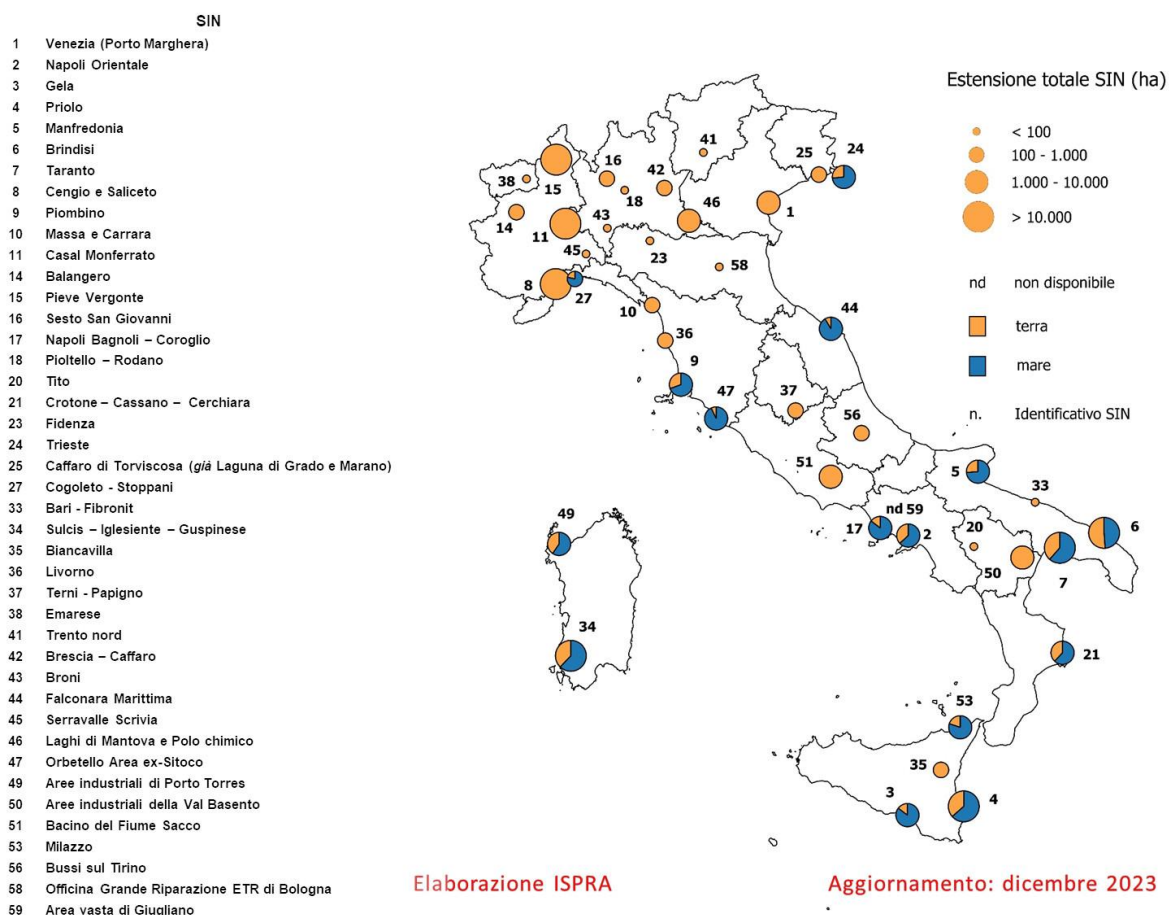


Figura 1.1 Localizzazione ed elenco dei Siti di Interesse Nazionale (ISPRA, 2024).

Questo lavoro di tesi ha preso in considerazione il SIN di Porto Marghera (#1 in Figura 1.1), che si colloca nel Comune di Venezia ed è stato istituito mediante il D.M. 23/02/2000 e successivamente ripermetrato con il D.M. n. 144 del 24/04/2013. Attualmente, il SIN comprende esclusivamente aree a terra (non si estende ai canali e alla laguna di Venezia) per una superficie complessiva di approssimativamente 1.600 ettari (Figura 1.2). Il sito è caratterizzato da contaminazioni storiche derivate da numerose attività industriali associate ai settori della raffinaria, della chimica integrata e dell'acciaieria (ISPRA, 2024).

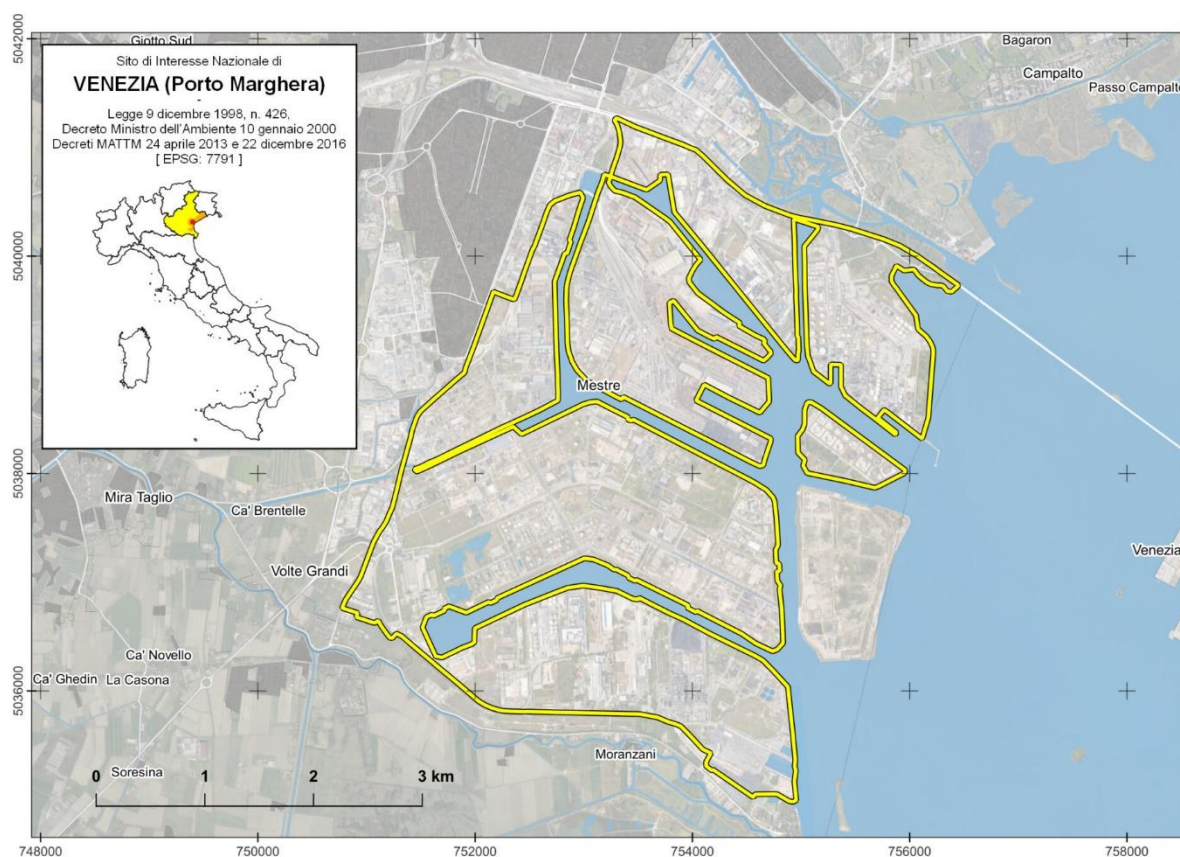


Figura 1.2 Perimetrazione attuale del SIN di Venezia Porto Marghera (ISPRA, 2024).

1.1 Il progetto One Health Citizen Science

Il sito di Porto Marghera è stato identificato come area di interesse per la definizione di un profilo delle contaminazioni in occasione dell'avvio del progetto "Valutazione della esposizione e della salute secondo l'approccio integrato One Health con il coinvolgimento delle comunità residenti in aree a forte pressione ambientale in Italia", successivamente abbreviato in "One Health Citizen Science", tramite l'investimento per il programma "Salute-Ambiente-Biodiversità-Clima" del Piano Nazionale per gli investimenti

Complementari (PNC), affine al Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR). Il progetto è stato avviato nel 2022 e si concluderà nel 2026.

Oggetto di intervento sono 5 SIN distribuiti nelle tre aree del nostro Paese: Porto Marghera, Laguna di Grado e Marano, Manfredonia, Brindisi e Sulcis Iglesiente. Di interesse progettuale, sono risultate inoltre Lodi e Valle di Sacco, in quanto aree ad elevata pressione ambientale.

Tutte le azioni che si andranno a sviluppare nelle aree oggetto di intervento, concorreranno a produrre report e documenti di indirizzo, al fine di rendere replicabile un sistema di intervento che mira a consolidare i rapporti tra il Sistema Nazionale Prevenzione Salute dai rischi ambientali e climatici (SNPS) e il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA).

La Regione del Veneto, attraverso la Direzione Prevenzione, Sicurezza Alimentare, Veterinaria è stata capofila del progetto e coordina pertanto le attività delle altre unità operative e partner, tra cui troviamo: Regione Friuli-Venezia Giulia, Regione Lazio (Dipartimento di Epidemiologia Servizio Sanitario Regionale, ASL Roma1), Regione Puglia (AReSS Puglia), Istituto Superiore di Sanità (ISS, Dipartimento Ambiente e Salute), Istituto Zooprofilattico Sperimentale delle Venezie, CNR-Istituto Fisiologia clinica (sede di Pisa), Università degli Studi di Padova, Università statale di Milano e Università di Cagliari.

Il progetto, in un contesto dell'Epidemiologia Ambientale, si propone di affrontare le problematiche poste dalle aree critiche ad elevata pressione ambientale, tramite l'applicazione di attività di Citizen Science, le quali prevedono la promozione e la partecipazione attiva dei cittadini.

L'obiettivo generale è quello di fornire un modello integrato di intervento per SNPS e SNPA, al fine di caratterizzare lo stato di qualità ambientale, valutando l'esposizione della popolazione a specifici contaminanti, misurando gli impatti associati alla contaminazione nonché agli scenari di bonifica, e indagando inoltre l'associazione tra fattori di rischio ambientali ed esiti sanitari.

Le azioni specifiche del progetto prevedono la conduzione di un'analisi del rischio per la salute delle popolazioni residenti in prossimità dei SIN attraverso una preliminare caratterizzazione dell'esposizione passata e presente ai principali contaminanti emessi

dal sito; in collaborazione con le Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale (ARPA), avvalendosi anche di modelli di dispersione e di campagne di biomonitoraggio umano per la stima della dose interna. Particolare importanza ha pertanto rivestito l'identificazione dei principali contaminanti di interesse tossicologico, ai quali la popolazione residente potrebbe essere stata esposta in passato o potrebbe esserlo tuttora, con la definizione delle possibili vie di esposizione.

Gli obiettivi specifici del progetto sono:

- 1) partecipazione, bioetica e comunicazione istituzionale (tramite attività di coinvolgimento e partecipazione della popolazione come Citizen Science in epidemiologia ambientale);
- 2) monitoraggio ambientale: ricognizione dei dati ambientali disponibili nelle aree di interesse per la definizione di un profilo delle contaminazioni ambientali nelle diverse matrici, compresa la catena alimentare;
- 3) valutazione dell'esposizione (definizione dei livelli espositivi della popolazione residente agli inquinanti di prioritario interesse sanitario, anche avvalendosi di modelli di dispersione per l'inquinamento atmosferico e campagne di biomonitoraggio nelle popolazioni animali e umane);
- 4) potenziamento delle attività di sorveglianza epidemiologica;
- 5) valutazione di impatto e coinvolgimento dei cittadini (stimare gli impatti integrati ambiente-salute associati allo stato di contaminazione delle diverse matrici e ai possibili scenari di intervento);
- 6) comunicazione del rischio: (definire strategie di comunicazione dei dati progettuali);
- 7) attività di formazione (sviluppare attività di formazione rivolte in particolare ai medici di medicina generale e pediatri di libera scelta e al personale sanitario dei servizi territoriali);
- 8) sorveglianza sanitaria (supportare la riprogrammazione della rete dei servizi assistenziali, in relazione ai bisogni di salute specifici dell'area sulla base delle evidenze prodotte).

Il modello, pertanto, si basa sulla definizione di moduli di intervento: ricognizione dati ambientali, valutazione dell'esposizione, valutazione tra esposizione ed esiti sanitari,

valutazione degli impatti integrati, ricaduta in termini di configurazione della rete dei servizi e dei percorsi assistenziali.

Una recente fonte di preoccupazione per gli effetti sulla salute della popolazione nell'area di impatto del SIN di Porto Marghera è emersa contestualmente alla presentazione e successiva realizzazione del progetto della società Ecoprogetto Venezia S.r.l., denominato "polo impiantistico di Fusina per la gestione dei rifiuti - progetto di aggiornamento tecnologico". Il progetto prevedeva la realizzazione dell'impianto del termovalorizzatore di Fusina, con la costituzione di due linee di incenerimento e coincenerimento di rifiuti e biomasse. L'impianto Ecoprogetto Venezia S.r.l. si colloca all'interno del SIN di Porto Marghera, un'area che è già stata interessata soprattutto nel passato da significative contaminazioni ambientali. Diversi studi avevano già in precedenza evidenziato all'interno dell'area di Porto Marghera alcuni superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC), come evidenziato nel rapporto dell'ARPA Veneto (ARPAV, 2019a).

Nonostante la conoscenza delle criticità, non sono state avviate ulteriori attività di monitoraggio ambientale al fine di effettuare un'analisi del rischio per la popolazione residente nell'area.

A seguito della realizzazione dell'impianto del termovalorizzatore, in occasione di alcuni incontri e interlocuzioni con la Regione del Veneto, diversi medici, pediatri e cittadini del territorio veneziano hanno ripetutamente espresso preoccupazione nei confronti della situazione complessiva dell'area del sito. Da parte di alcuni comitati è emersa in seguito la richiesta di effettuare uno studio di biomonitoraggio umano sulla popolazione residente, per quantificare il carico corporeo di inquinanti di possibile origine industriale.

La Regione del Veneto ha preso in carico la richiesta, e tramite la Direzione Prevenzione Sicurezza Alimentare e Veterinaria si è interfacciata con diversi enti territoriali, tra cui la Direzione Ambiente della Regione del Veneto, ARPAV e l'Azienda Unità Sanitaria Locale Socio Sanitaria (ULSS) 3, al fine di ottenere informazioni sullo stato di contaminazione delle matrici nella zona di Porto Marghera, sugli impatti ambientali previsti dall'installazione di Ecoprogetto Venezia e relazioni riguardanti gli effetti significativi attesi sulla salute umana della popolazione.

Il dipartimento Ambiente e Salute dell'ISS, seguendo la richiesta della Regione del Veneto, ha espresso un parere circa l'opportunità di avviare lo studio di biomonitoraggio umano sulla popolazione. L'istituto ha evidenziato come fosse opportuno, nel tentativo di

rispondere alle preoccupazioni della popolazione, effettuare una valutazione integrata dei cambiamenti che il territorio subir , tenendo conto degli impianti presenti nelle loro configurazioni aggiornate.   stata inoltre sottolineata dall'Istituto stesso l'importanza di conoscere gli attuali livelli di fondo degli inquinanti di interesse, sui quali si andranno ad aggiungere i futuri contributi emissivi.

Nel complesso, dal parere dell'ISS cos  come anche comunicato da ARPAV, si evince con particolare riferimento alla matrice aria, come si dovrebbe registrare un miglioramento rispetto al passato alla luce delle tecnologie maggiormente performanti in termini di abbattimento delle emissioni in atmosfera, e soprattutto a seguito della conversione a metano della Centrale Termoelettrica (CTE) Andrea Palladio di Enel S.p.a..

Limitatamente al parere sul biomonitoraggio, ISS ha infine riportato come un piano di monitoraggio ambientale di maggior dettaglio sugli impatti del termovalorizzatore potesse rendere non necessario il ricorso a tale studio. L'opportunit  di avviare o meno lo studio di biomonitoraggio sarebbe stata quindi meglio valutata dalla Regione del Veneto in funzione dei dati ambientali disponibili, in quanto in assenza di dati sufficientemente rappresentativi o frammentati, il biomonitoraggio rimane l'unico strumento utilizzabile per caratterizzare adeguatamente l'esposizione ai fini della valutazione del rischio per la salute della popolazione.

Facendo seguito al parere esposto dall'istituto, la Direzione Prevenzione e Sicurezza Alimentare e Veterinaria della Regione del Veneto, interfacciandosi con ARPAV e ULSS 3, ha ribadito la necessit  di disporre di un quadro aggiornato completo dello stato di contaminazione delle varie matrici ambientali del SIN di Porto Marghera; tali informazioni sarebbero state acquisite mediante la ricognizione dei dati ambientali gi  disponibili ed eventualmente integrati con modelli di dispersione e con nuove campagne di monitoraggio.

A seguito di ulteriori consultazioni con gli enti territoriali, la Regione del Veneto ha ritenuto di procedere all'effettuazione del biomonitoraggio umano sulla popolazione di Porto Marghera e aree limitrofe, richiedendo supporto specialistico all'ISS per la progettazione epidemiologica dello studio, l'identificazione delle sostanze da analizzare e della tipologia di campioni biologici da prelevare, l'effettuazione delle analisi sulle matrici biologiche, l'analisi dei dati e l'interpretazione dei risultati.

Vista l'evidente complessità e il carattere intersettoriale e multidisciplinare delle attività da svolgere, che avrebbero richiesto una stretta sinergia tra componente sanitaria e ambientale, ma anche con le associazioni dei cittadini, la Regione ha deciso di presentare il progetto "One Health Citizen Science" all'interno del Bando del Ministero della Salute afferente alla linea 1.4 del PNC Salute, Ambiente, Biodiversità e Clima, presentandosi inoltre come capofila di una cordata di Regioni al Bando del Ministero della Salute dedicato ai SIN "Sviluppo e implementazione di specifici programmi operativi pilota per la definizione di modelli di intervento integrati salute-ambiente-clima in 2 Siti Contaminati selezionati di interesse nazionale".

1.2 Inquinanti selezionati e riferimenti normativi

I dati e le relative elaborazioni presentate in questo studio, seguono le azioni svolte ai fini dell'obiettivo 2 del progetto One Health Citizen Science. Tramite la consultazione di diversi documenti pubblici, siano essi pubblicazioni scientifiche o rapporti redatti dagli enti pubblici, è stata infatti precedentemente condotta una ricognizione dei dati ambientali disponibili per le diverse matrici dell'area di Porto Marghera.

La selezione degli inquinanti o classi di inquinanti presi in esame in questo lavoro di tesi si è basata sulla consultazione della normativa, dei relativi decreti in vigore in Italia e su considerazioni derivate dalle informazioni reperite in letteratura in riferimento al sito di nostro interesse.

Gli inquinanti monitorati per la matrice suolo, possono essere individuati all'interno della tabella 1 presente nell'allegato 5, parte IV, del d.lgs. n. 152 del 3 aprile 2006, per la definizione delle CSC nel suolo e sottosuolo. I limiti presi in considerazione fanno riferimento ai siti ad uso commerciale e industriale presenti nella colonna B della stessa tabella.

Relativamente alla qualità delle acque del sito, si è fatto riferimento alla lista di sostanze prioritarie e ai relativi standard di qualità ambientale (SQA) presenti nel d.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015 presentato in attuazione della direttiva 2013/39/UE, che ha modificato le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda la lista di sostanze prioritarie nel settore della qualità delle acque. I valori presi in considerazione fanno riferimento in particolare alle tabelle 1/A e 2/A, nelle quali sono riportati rispettivamente gli SQA per la colonna d'acqua e per i sedimenti. Nello specifico della tabella 1/A, sono stati presi in

considerazione gli SQA riportati in colonna 5 “altre acque di superficie” relativi alle acque marino-costiere e di transizione. In alcuni casi, sono inoltre stati considerati gli SQA riportati nelle tabelle 3/A, 1/B e 3/B. Gli standard in questione risultano espressi come valore medio annuo (MA); salvo alcune eccezioni che hanno visto il valore SQA considerato espresso come concentrazione massima ammissibile (CMA).

Infine, per quanto riguarda la matrice aria, gli inquinanti ricercati e i relativi limiti di legge sono stati individuati all'interno del d.lgs. n. 155 del 13 agosto 2010, presentato in attuazione della direttiva 2008/50/CE relativamente alla qualità dell'aria dell'ambiente.

Per ogni inquinante o classe di inquinanti selezionati e per i quali sono state reperite informazioni relative allo stato di contaminazione del SIN o dell'area limitrofa, nelle pagine seguenti viene riportata sinteticamente una descrizione dal punto di vista tossicologico e ambientale. In particolare, verranno poste in evidenza le caratteristiche chimico-fisiche le sorgenti specifiche, gli effetti sulla salute e le informazioni relative alla legislazione.

Diossine e furani (PCDD/F)

Con il termine “diossina”, generalmente si fa riferimento ad un gruppo di 210 composti chimici policlorurati e aromatici, che possono essere suddivisi e classificati in due grandi famiglie: le dibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i dibenzo-*p*-furani (PCDF) (ARPAV, 2019a).

Le dibenzo-*p*-diossine sono 75 isomeri costituiti da due anelli benzenici clorurati, legati da due ponti a ossigeno (Figura 1.3). Nei 135 isomeri dei dibenzo-*p*-furani rimane presente la struttura a due anelli benzenici clorurati ma, diversamente dalle diossine, risulta essere presente un solo ponte a ossigeno (Figura 1.3).

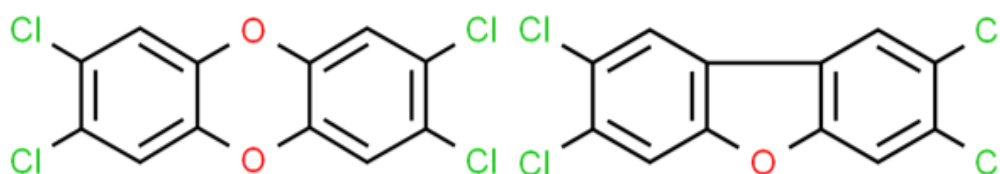


Figura 1.3 A sinistra è rappresentata la struttura tipica della 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, a destra la struttura del 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano (ChemSpider, 2024).

Il numero di atomi di cloro e la posizione nella molecola influiscono sulla specifica tossicità della sostanza; in funzione di ciò, tra questi composti ne sono stati individuati 17 ad elevata rilevanza tossicologica (ARPAV, 2019a).

Queste sostanze sono inquinanti organici persistenti (POPs - *persistent organic pollutants*) riconosciuti a livello internazionale. Grazie alla spiccata stabilità e lipofilità, le diossine e i furani sono spesso coinvolti in processi di bioaccumulo e di biomagnificazione. Come riportato da ARPAV (2019a), il congenere maggiormente tossico della famiglia, indicato spesso con il termine generico “diossina”, è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (TCDD, Figura 1.3) chiamata anche “diossina di Seveso”; essa è riconosciuta come composto cancerogeno per l'uomo e classificata nel gruppo 1 dall'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC).

Le diossine sono sottoprodotti indesiderati di processi chimici o di combustione che coinvolgono composti organici clorurati. Tra i processi chimici principali che ne causano l'emissione troviamo: la produzione di metalli, plastiche, oli combustibili, pesticidi e diserbanti clorurati; la raffinazione del petrolio, i processi di incenerimento di rifiuti solidi urbani, la produzione di energia, i trasporti che utilizzano combustibile contenete composti clorurati, la combustione di legno trattato o naturale contenente piccole quantità di cloro e l'utilizzo degli oli combustibili nei vari settori produttivi (ARPAV, 2019a). Analizzando il rischio per la salute umana, si può affermare che in linea generale la principale via di esposizione per l'uomo è rappresentata dall'ingestione di alimenti ad alto tenore lipidico, come pesce e mammiferi marini grassi, carne e prodotti caseari (ARPAV, 2010). Il rischio per la salute deriva dall'esposizione a PCDD, PCDF ma anche a policlorobifenili “*dioxin-like*”, ovvero simili alla diossina (DL-PCB).

Tutti i composti metabolicamente persistenti e aventi una struttura simile alla 2,3,7,8 TCDD, vengono legati con un'elevata affinità all'Ah-recettore e pertanto producono un analogo spettro di risposte biologiche e tossicologiche. L'unitarietà di questi meccanismi ed effetti ha portato alla definizione di uno schema per la valutazione della tossicità dei vari composti chiamato sistema tossicità equivalente (TEQ), tramite il quale ad ogni congenere ‘diossina simile’ viene assegnato un fattore di tossicità equivalente (TEF), che ne misura la tossicità rapportandola a quella del congenere più tossico, cioè la 2,3,7,8 TCDD, a cui è assegnato un valore TEF pari a uno (ARPAV, 2010).

Il calcolo viene eseguito moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente. Esistono e sono utilizzate due diverse scale di tossicità relativa: la prima (I-TE), è definita “internazionale”, poiché sviluppata in sede NATO/CCMS nel periodo 1986-1988 e include esclusivamente le diossine e i furani; la seconda scala (WHO-TEQ), stabilita dalla World Health Organization considera anche la tossicità equivalente dei DL-PCB (ARPAV, 2010).

Per quanto riguarda la normativa italiana attualmente in vigore, come in precedenza riportato da ARPAV (2019a), è da sottolineare con specifico riferimento alla matrice suolo, come l'allegato V del d.lgs. 152/2006 stabilisca per i siti ad uso commerciale ed industriale una CSC pari a $1 \cdot 10^{-4}$ mg Kg⁻¹ T.E, considerando pertanto unicamente diossine e furani espressi in tossicità equivalente e non tenendo in considerazione nella sommatoria i DL-PCB.

La normativa riporta SQA per il biota, mentre considera “non applicabile” la definizione di uno SQA per le acque superficiali. Diversamente, nello stesso decreto si riporta uno SQA espresso come valore medio annuo per la concentrazione di diossine e furani nel sedimento. Tale valore considera la sommatoria T.E di diossine, furani e DL-PCB ed è pari a $2 \cdot 10^{-3}$ mg Kg⁻¹.

Infine, in riferimento alla matrice aria, come riporta ARPAV (2010), considerando come parametro di riferimento l'indice di tossicità, la normativa non riporta valori limite per la concentrazione di diossine, furani e PCB nell'aria. In Italia, con parere rilasciato nella seduta del 12/02/1988, la Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale ha riportato un limite massimo tollerabile per PCDD e PCDF pari a 40 fg m⁻³ in unità I-TE. Tale valore, tuttavia, non risulta esser più stato ripreso in seguito da altri documenti o atti normativi.

Nel 1994 la commissione degli Stati Federali per la protezione dalle Immissioni (LAI), tenendo conto della bassa assunzione inalatoria dei PCDD/F rispetto a quella per via alimentare, ai fini della valutazione di impatto ambientale, ha proposto un limite in aria di 150 fg I-TE m⁻³ e un limite di deposizione di 15 pg I- TE m⁻²d⁻¹ (ARPAV, 2010).

Nel 2004, a seguito della nuova valutazione tossicologica congiunta delle diossine e dei DL-PCB condotta dalla Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO), la commissione LAI ha proposto un limite espresso come WHO-TEQ pari a 150 fg m⁻³ per la concentrazione globale in aria di PCDD/F e DL-PCB. A questo limite è stata inoltre affiancata una soglia per le deposizioni pari a 4 pg m⁻²d⁻¹ (ARPAV, 2010).

Policlorobifenili (PCB)

I policlorobifenili (PCB), sono composti organici di sintesi clorurati che costituiscono una famiglia composta da 209 congeneri. La struttura base è un bifenile, i vari congeneri si differenziano per il grado di clorurazione e per la posizione degli atomi di cloro nella molecola (Figura 1.4). La formula generica dei PCB è perciò $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, dove il grado di massima clorurazione è rappresentato da dieci atomi di cloro (ARPAV, 2010, 2019a).

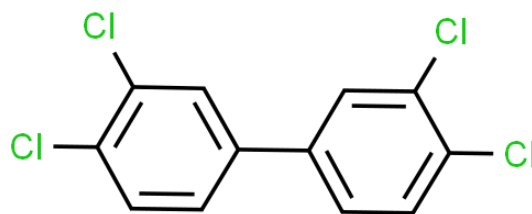


Figura 1.4 Formula di struttura del PCB 77, caratterizzato dalla presenza di 4 atomi di cloro e riportato a titolo di esempio della struttura di questa famiglia di composti (ChemSpider, 2024).

Come le diossine e i furani, questi composti sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui POPs e anche in questo caso, il grado di clorurazione della molecola e la posizione degli atomi di cloro in essa ne determinano stabilità e tossicità. I PCB possono essere pertanto suddivisi in tre gruppi principali, caratterizzati da tossicità crescente: i di-*orto*-sostituiti, i mono-*orto*-sostituiti e i non-*orto*-sostituiti (o coplanari). I 12 congeneri mono-*orto*-sostituiti e coplanari, risultano approssimativamente degli stereoisomeri della 2,3,7,8-TCDD caratterizzati da proprietà tossicologiche analoghe. Per questo motivo, vengono pertanto denominati PCB *dioxin-like* (DL-PCB). Come già precedentemente riportato, i DL-PCB in base alla normativa seguita possono essere “sommati” alle diossine al fine di valutare il grado di tossicità complessiva del campione analizzato (ARPAV, 2019a).

Dal punto di vista ambientale e sanitario, dei 209 congeneri si è fatto riferimento solo ai 12 *dioxin-like* e ad altri 19 non *dioxin-like* considerati indicatori. Come riportato da ARPAV (2019a), questi vengono ritenuti di particolare rilevanza e quantificati in quanto maggiormente presenti e tossici.

Analizzando le proprietà chimico-fisiche di questa famiglia, va sottolineata la loro elevata stabilità e le ottime proprietà dielettriche. Come evidenziato da ARPAV (2010), la stabilità dei composti ne determina l'elevata persistenza in ambiente; essi sono inoltre scarsamente solubili in acqua, sono molto solubili nei solventi organici, in oli e grassi e caratterizzati da una bassa volatilità.

Prima del divieto di commercializzazione imposto nel 1985, i PCB vennero ampiamente utilizzati già dagli anni '30 come isolanti nel settore elettrochimico, come lubrificanti, nei fluidi per impianti di condizionamento, nella preparazione delle vernici e di carte impregnate per usi specifici. Più recentemente, tra il 1955 e il 1975, si è visto inoltre il loro utilizzo in qualità di additivi dei sigillanti nell'ambito delle costruzioni (ARPAV, 2010).

ARPAV (2019a) evidenzia come le principali vie di contaminazione ambientale da PCB siano da ricondurre a perdite, incendi, smaltimento inadeguato o scarichi illeciti nonché alle discariche, alla migrazione di particelle e all'emissione in atmosfera a seguito dell'evaporazione. Come per le diossine e i furani, i PCB possono inoltre potenzialmente formarsi come sottoprodotti in tutti i quei processi termici che coinvolgono cloro e carbonio organico, come nel caso dell'incenerimento dei rifiuti.

La forte resistenza all'azione degradativa, combinata al loro uso pressoché indiscriminato nel passato, ha ad oggi reso i PCB pressoché ubiquitari.

I DL-PCB sono stati classificati dalla IARC come cancerogeni per l'uomo e risultano pertanto inseriti nel gruppo 1. Un'esposizione di tipo acuto ad elevati livelli di questi composti porta nell'uomo all'insorgenza di effetti ben noti e documentati, tra cui: pigmentazione delle unghie, iperpigmentazione cutanea, ipersecrezione ghiandolare, nausea e vomito. Inoltre, i bambini nati da madri esposte ad alte dosi di PCB presentano un ritardo nello sviluppo fetale e sviluppano nel tempo deficit cognitivi e disordini comportamentali (ARPAV, 2019a; IARC, 2023).

Per i siti ad uso commerciale ed industriale, la normativa riporta una CSC nel suolo per i PCB pari a 5 mg Kg^{-1} .

Nel d.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015, nella tabella 3B, è riportato uno SQA per i PCB totali nei sedimenti espresso come media annua di 8 mg Kg^{-1} , mentre, come già evidenziato, lo SQA come media annua per i composti diossina-simili, espresso in tossicità equivalente, risulta di $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg Kg}^{-1}$.

Per quanto riguarda i limiti di riferimento in aria ambiente, come per le diossine anche nel caso dei PCB si può notare come in normativa non vengano riportati valori soglia. Ponendo come parametro di riferimento l'indice di tossicità WHO-TEQ, che considera anche il contributo dei DL-PCB, vale quanto già detto in precedenza per le diossine: il

valore limite proposto dalla LAI si attesta a 150 fg m^{-3} per la concentrazione globale in aria e ad un valore di $4 \text{ pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$, per le deposizioni atmosferiche (ARPAV, 2010).

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Come riportato da ARPAV (2019a), gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), sono una classe molto ampia di composti la cui struttura è definita da due o più anelli benzenici condensati tra loro. Queste molecole sono estremamente stabili e poco solubili in acqua, e si formano a seguito della combustione incompleta di materiali organici. Sono inoltre composti particolarmente soggetti al fenomeno del bioaccumulo grazie alla costante di ripartizione ottanolo-acqua particolarmente elevata ($\log K_{ow}$ tra 5 e 6.8).

Tra le possibili fonti di emissione di questi composti troviamo: il traffico veicolare, la combustione di legno e carbone, il fumo di sigaretta, l'affumicatura e la grigliatura dei cibi (ARPAV, 2019a).

L'elevata persistenza rende gli IPA ubiquitari e in grado di diffondere in tutti i comparti ambientali. I composti caratterizzati da quattro o più anelli benzenici appartenenti a questa classe di contaminanti, una volta immessi, non rimangono a lungo nel comparto atmosferico sotto forma gassosa. La bassa tensione di vapore rende questi IPA tendenti a condensare rapidamente e ad adsorbirsi alla superficie del particolato atmosferico. Diversamente, i composti contenenti un numero uguale o inferiore a quattro anelli benzenici rimangono in atmosfera generalmente in forma gassosa per poi essere degradati nell'arco delle 24 ore in una sequenza di reazioni radicaliche. È da precisare tuttavia come anche i composti costituiti da due-quattro anelli nel periodo invernale tendano ad adsorbirsi al particolato: ciò è dovuto alla riduzione della tensione di vapore legata all'abbassamento delle temperature (ARPAV, 2019a).

La IARC classifica molti IPA come "probabili cancerogeni per l'uomo" o come "possibili cancerogeni per l'uomo". Come evidenziato da ARPAV (2019a), per il benzo[*a*]pirene (Figura 1.5) è stata inoltre confermata la cancerogenicità per l'uomo ed attualmente questo composto risulta inserito da IARC all'interno del gruppo 1. Un secondo composto appartenente a questa classe, noto in quanto potenziale cancerogeno è il benzo[*a*]antracene (Figura 1.5), rientrante all'interno del gruppo 2B.

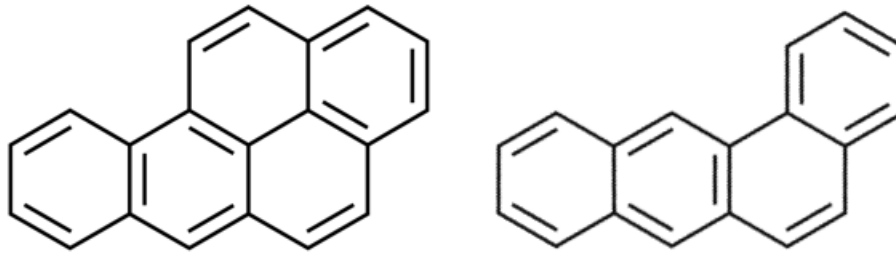


Figura 1.5 Struttura del Benzo[a]pirene a sinistra e del Benzo[a]antracene a destra (ChemSpider, 2024).

Tutti gli IPA più pesanti del fluorantene, compreso il benzo[a]pirene, sono inoltre caratterizzati dalla capacità di accumulare in suoli e sedimenti, nonché di bioconcentrare. Per queste caratteristiche secondo i criteri EPA (Environmental Protection Agency), vengono anche classificati come PBTs (Persistent, Bioaccumulable and Toxic) (ARPAV, 2019a). Dallo studio condotto dal Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (2013), si riporta inoltre come il benzo[a]pirene venga spesso utilizzato come tracciante nello studio della contaminazione generale da IPA.

La normativa per gli IPA riporta un valore di CSC pari a 100 mg Kg^{-1} come ss nei suoli dei siti ad uso commerciale e industriale. Questo valore fa riferimento alla sommatoria dei composti presenti dalla riga 25 alla 34 con riferimento alla colonna B dell'allegato 5 parte IV del d.lgs. 152/2006 (ARPAV 2019a). Specificatamente per il benzo[a]pirene e benzo[a]antracene, invece, le concentrazioni soglia stabilite nei siti ad uso commerciale e industriale sono pari a 10 mg Kg^{-1} .

Lo standard di qualità nelle acque fa riferimento alla concentrazione di benzo[a]pirene, considerato, come già riportato, marcatore degli altri IPA. In relazione alla colonna 5 della tabella 1/A, con riferimento alle acque marino-costiere e di transizione, è riportato un SQA per il benzo[a]pirene pari a $1.7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ espresso come valore medio annuo. Nelle tabelle 3/A e 2/A dello stesso decreto, si riporta per i sedimenti uno standard di qualità ambientale di $30 \mu\text{g Kg}^{-1}$ per il benzo[a]pirene e di $24 \mu\text{g Kg}^{-1}$ per l'antracene.

Relativamente alla matrice aria, la normativa riporta poi un valore obiettivo per il benzo[a]pirene di 1 ng m^{-3} come media su anno civile.

Benzene

Il benzene è un composto chimico appartenente alla famiglia degli idrocarburi aromatici; tra questi risulta essere quello caratterizzato dal minor peso molecolare e dalla maggiore tossicità, il contributo a quest'ultima è derivato in gran parte dall'elevata cancerogenicità. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore, altamente volatile e debolmente solubile in acqua (De Lauretis et al., 2003; ORION S.r.l., 2021).

Il benzene è classificato dall'IARC all'interno del gruppo 1. Diversi studi hanno evidenziato la chiara associazione causale tra l'esposizione acuta al benzene e l'insorgere di leucemia acuta e cronica. È stato inoltre accertato l'effetto mutagenico derivato dall'interazione dei metaboliti di questo composto con il DNA di molte specie.

La principale via di esposizione per l'uomo è rappresentata dall'inalazione facilitata dall'elevata volatilità del benzene. Nonostante ciò, anche l'ingestione di cibo e acqua contaminati rappresentano un meccanismo di *uptake* non trascurabile di questo composto. A seguito dell'assunzione, il benzene tende ad accumularsi prevalentemente all'interno dei tessuti adiposi e nervosi.

La contaminazione del cibo e delle acque è principalmente legata all'inquinamento dell'aria. Da questa matrice, infatti, tramite precipitazioni secche e umide, il benzene è in grado di contaminare i prodotti agricoli e di trasferirsi lungo la catena alimentare. L'inquinamento atmosferico da benzene deriva prevalentemente dalle attività antropiche; questo composto viene infatti prodotto dall'industria chimica, dall'uso di solventi, dal riscaldamento domestico, ma soprattutto dalle attività legate all'utilizzo dei carburanti nel settore dei trasporti (De Lauretis et al., 2003).

La normativa riporta un valore di concentrazione soglia di contaminazione per i suoli nei siti ad uso commerciale ed industriale di 2 mg Kg^{-1} .

Relativamente alla qualità delle acque marino-costiere e di transizione, è stabilito invece un SQA di $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ come valore medio annuo.

Per quanto riguarda infine i valori limite in atmosfera, il d.lgs. n. 155 del 13 agosto 2010 riporta un valore medio su anno civile pari a $5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$.

Esaclorobenzene (HCB)

L'esaclorobenzene è un composto organico clorurato derivato dal benzene, appartenente alla più ampia categoria dei policlorobenzeni, composti ampiamente utilizzati come pesticidi. A livello ambientale la sua importanza come contaminante è derivata dal fatto che si forma come sottoprodotto nella formazione del cloro e degli idrocarburi clorurati. La struttura della molecola consiste in un singolo anello aromatico che vede gli atomi di idrogeno completamente sostituiti da atomi di cloro (Figura 1.6). L'esaclorobenzene rientra nella

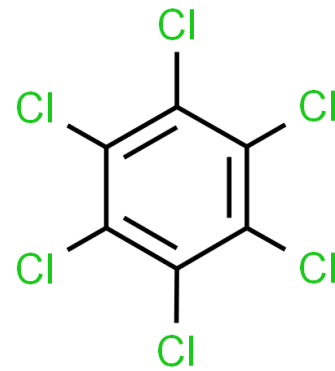


Figura 1.6 Formula di struttura dell'esaclorobenzene (ChemSpider, 2024).

categoria dei POPs, è caratterizzato da un'elevata tossicità, solubilità nei grassi, stabilità e persistenza. Le caratteristiche appena citate, unite alla bassissima biodegradabilità, ne hanno favorito la diffusione ambientale su larga scala. Questo composto risulta inoltre caratterizzato da una bassa solubilità in acqua e bassa tensione di vapore.

Oltre al già riportato impiego nel campo dei pesticidi, l'HCB viene utilizzato per svariate altre applicazioni: come antiossidante, come conservante per il legno e come plastificante (ARPAV, 2010; Guerzoni Stefano & Raccanelli Stefano, 2003).

Nel monitoraggio condotto dal Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (2013) si riporta come l'HCB sia uno dei principali sottoprodotti derivati dalle produzioni di idrocarburi clorurati ancora attive nell'area di Porto Marghera.

Questo composto è considerato dall'agenzia nazionale per la ricerca sul cancro come cancerogeno per gli animali e come probabile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2B). Tra le principali attività coinvolte nell'emissione di HCB troviamo: le industrie di prodotti chimici inorganici ed organici, l'industria di prodotti tossici e corrosivi, la produzione di coloranti e di pitture, la produzione di prodotti fitosanitari e la produzione di polimeri sintetici ed artificiali (ARPAV, 2010; IARC, 2023).

Per quanto riguarda i limiti normativi stabiliti per questo composto, le concentrazioni soglia di contaminazione stabilite per il suolo si attestano ad un valore pari a 5 mg Kg^{-1} per i suoli dei siti ad uso commerciale ed industriale.

In riferimento alle acque marino-costiere e di transizione, il decreto relativo per l'HCB riporta uno standard di qualità ambientale di $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ come valore medio annuo. Infine, relativamente ai sedimenti, lo standard di qualità ambientale riportato risulta pari a $0.4 \mu\text{g Kg}^{-1}$.

Polibromodifenileteri (PBDE)

I polibromodifenileteri (PBDE) sono idrocarburi organici polibromurati che costituiscono una famiglia composta da 209 congeneri (Bemporad et al., 2020). La loro struttura e le loro caratteristiche risultano essere molto simili a diossine e PCB, condividono inoltre con queste la caratteristica di

essere altamente pericolose anche a basse concentrazioni e la capacità di dare origine a fenomeni di bioaccumulo (Kierkegaard et al.,

2007). La struttura base è rappresentata da un doppio anello aromatico a cui sono legati da 1 a 10 atomi di bromo (Figura 1.7). In funzione del numero di sostituenti, all'interno di questa famiglia si identificano dieci gruppi omologhi (dal mono al deca -BDE).

Come le precedenti famiglie, anche questi composti risultano essere particolarmente stabili, caratterizzati da un'elevata solubilità nei grassi, bassa solubilità in acqua e basse pressioni di vapore.

I PBDE furono introdotti nel mercato a partire dagli anni '60 con lo sviluppo dell'industria chimica e usati per vari scopi commerciali, principalmente come ritardanti di fiamma.

L'ampio e prolungato utilizzo dei PBDE ha reso questi composti ubiquitari e presenti in diverse matrici ambientali; ne deriva pertanto la molteplicità delle vie di esposizione. Nei mammiferi i PBDE vengono generalmente assorbiti dai tessuti grassi. Contestualmente, i risultati ottenuti dagli studi hanno evidenziato nei mammiferi effetti sul sistema endocrino, effetti epatici, effetti sul sistema riproduttivo, effetti immunologici, alterazioni neurocomportamentali e cancerogenicità (Bemporad et al., 2020).

Tra i limiti normativi, il d.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015 per questi composti e in riferimento alle acque marino-costiere e di transizione, non riporta in colonna 5 un valore

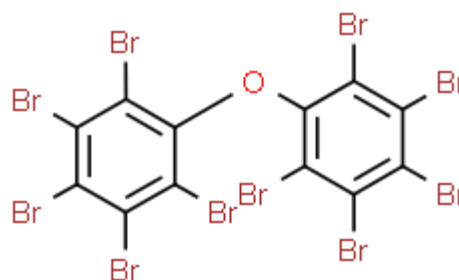


Figura 1.7 Formula di struttura del deca-BDE, caratterizzato dalla presenza di 10 atomi di bromo e riportato a titolo di esempio della struttura di questa famiglia di composti (ChemSpider, 2024).

medio annuo. Nel medesimo decreto si può tuttavia fare riferimento alla colonna 7 della tabella 1/A, dove si riporta uno SQA inteso come concentrazione massima ammissibile per i PBDE pari a $0.014 \mu\text{g L}^{-1}$.

Arsenico (As)

Come riportato da Tchounwou et al. (2012), l'arsenico (As) è un elemento ubiquitario, naturalmente presente a basse concentrazioni in quasi tutte le matrici ambientali. L'As può essere presente in forma inorganica trivalente (As^{III}) e pentavalente (As^{V}), oppure in forma organica metilata.

L'inquinamento da As può verificarsi a seguito di fenomeni naturali come erosione del suolo o eruzioni vulcaniche. L'aumento di concentrazione di As nell'ambiente può tuttavia essere riconducibile anche all'attività antropica, visto il largo impiego di questo elemento per la fabbricazione di prodotti industriali come erbicidi, insetticidi, fungicidi e coloranti. In passato, i composti dell'As sono stati ampiamente utilizzati in medicina veterinaria e in campo medico, ambiti nei quali viene tuttora impiegato per il trattamento di alcune malattie parassitarie e malattie tropicali.

Per quanto riguarda la tossicità, l'As è un tossico sistemico e classificato dalla IARC, dalla U.S. Environmental Protection Agency (EPA) e dal U.S. Department of Health and Human Services (DHHS) come cancerogeno per l'uomo (gruppo 1). Le specie trivalenti sono più tossiche di quelle pentavalenti e la forma inorganica risulta essere più tossica di quella organica. L'esposizione in ambito lavorativo avviene principalmente per inalazione mentre in un contesto non professionale tendenzialmente attraverso gli alimenti e l'acqua (Zona et al., 2023).

La CSC stabilita per l'As nel suolo, si attesta a 50 mg Kg^{-1} .

Relativamente al SQA per l'As stabilito dal d.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015, il valore riportato in tabella 1/B risulta pari a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ per "altre acque di superficie". Nella tabella 3/B dello stesso decreto è riportato uno standard di qualità ambientale per l'As nei sedimenti di 12 mg Kg^{-1} s.s.

In riferimento, infine, ai valori limite di As in aria, il d.lgs. 155-2010 riporta un valore obiettivo di 6 ng m^{-3} calcolato come media su anno civile.

Cadmio (Cd)

Il cadmio (Cd) desta importanti preoccupazioni a livello ambientale, è ampiamente distribuito nella crosta terrestre e si ritrova in concentrazioni considerevoli accumulato all'interno di rocce sedimentarie e fosfati marini (Tchounwou et al., 2012).

I principali impieghi a livello industriale del Cd lo vedono coinvolto nella produzione di leghe, pigmenti e batterie. Va tuttavia precisato che nei paesi sviluppati, in risposta alle crescenti preoccupazioni ambientali, l'impiego di questo metallo negli anni è diminuito sensibilmente. Le fonti di emissione di Cd in ambiente sono diverse; tra queste troviamo: l'attività delle industrie metallurgiche primarie, l'estrazione, la fusione e la produzione di batterie.

Il Cd e i suoi composti sono classificati come cancerogeni per l'uomo da diverse agenzie di regolamentazione e si possono ritrovare all'interno del gruppo 1 nella lista di classificazione IARC (IARC, 2023; Tchounwou et al., 2012). Questo metallo risulta tossico ed è considerato un grave rischio per la salute umana sia a seguito di esposizione acuta che di tipo cronico. La principale via di esposizione è orale, tuttavia anche l'inalazione può rappresentare un importante meccanismo di *uptake*, in particolare in zone prossime a sorgenti emissive industriali (Zona et al., 2023).

Per i siti ad uso commerciale ed industriale, l'allegato V del d.lgs. 152/2006 riporta una CSC per il Cd nel suolo pari a 15 mg Kg⁻¹.

Per quanto riguarda invece le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque, l'SQA stabilito nel relativo decreto e riportato nella colonna 5 della tabella 1/A, si attesta a 0.2 µg l⁻¹. Nello stesso decreto viene poi riportato uno standard di qualità ambientale per il Cd relativamente alla matrice sedimenti di 0.3 mg Kg⁻¹ ss.

Dal d.lgs. 155-2010 viene infine riportato un valore obiettivo per il Cd di 5 ng m⁻³ calcolato come media su anno civile.

Piombo (Pb)

Il piombo (Pb) è un metallo che si trova presente in piccole quantità in natura all'interno della crosta terrestre. Nonostante la sua naturale presenza, le attività umane nel corso degli anni hanno portato ad un aumento delle concentrazioni di questo elemento in ambiente. La combustione dei combustibili fossili, la produzione e l'estrazione mineraria,

contribuiscono al rilascio di elevate concentrazioni di questo metallo (Tchounwou et al., 2012)

Il Pb vede un'ampia applicazione in campo industriale, agricolo e domestico. Viene utilizzato, tra i vari impieghi, per la produzione di batterie, prodotti metallici, munizioni e dispositivi medici. Nonostante gli evidenti sforzi che hanno portato negli anni ad una significativa riduzione dell'utilizzo del Pb all'interno della benzina, delle vernici e dei contenitori per alimenti e bevande; attualmente persiste un rischio legato all'esposizione di particelle di polvere e aerosol, nonché all'ingestione di acqua, vernici e alimenti contaminati.

Il Pb esercita la sua azione tossica sull'uomo in modo sistemico, colpendo diversi organi. Come già anticipato, l'esposizione può avvenire attraverso le matrici ambientali e gli alimenti. Gli effetti sull'uomo sono naturalmente legati alla dose e alla durata dell'esposizione, la principale preoccupazione riguarda la tossicità cronica di questo metallo, legata alla sua lunga emivita. La IARC ha inoltre inserito i composti inorganici del Pb nel gruppo 2A, identificandoli come probabili cancerogeni per l'uomo (IARC, 2023; Tchounwou et al., 2012).

La concentrazione soglia di contaminazione stabilita per il Pb nel suolo pari a 1000 mg Kg⁻¹, mentre il valore dello standard di qualità ambientale relativo alla presenza di Pb nelle acque e nei sedimenti è fissato rispettivamente a 1.3 µg L⁻¹ e 30 mg Kg⁻¹.

In riferimento ai valori limite per il Pb in aria, il decreto relativo riporta un valore pari a 0.5 µg m⁻³ calcolato come media su anno civile.

Nichel (Ni)

Il nichel (Ni) è un metallo di transizione appartenente agli elementi ferromagnetici e caratterizzato da una notevole durezza e duttilità. In natura si trova solitamente presente in combinazione con zolfo e ossigeno sottoforma di ossidi e solfuri. Tra le fonti naturali di Ni in atmosfera troviamo: gli incendi boschivi, l'attività vulcanica e la polvere trasportata dal vento derivata dall'erosione di rocce e terreni.

La resistenza a temperature molto elevate, alla corrosione e all'ossidazione, la brillantezza e il prezzo contenuto sono caratteristiche che, unite all'elevata

duttilità e capacità di legarsi facilmente, hanno reso il Ni adatto ad essere utilizzato in un'ampia varietà di processi industriali e commerciali. Questo metallo viene utilizzato per la realizzazione di gioielli economici, chiavi, utensili domestici in acciaio inossidabile, apparecchiature elettriche, armamenti, monete e in numerosi altri impieghi.

Le fonti naturali e l'attività antropica hanno reso il Ni un elemento ampiamente distribuito in ambiente. Le attività umane possono emettere Ni sotto forma di ossidi, solfuri, composti solubili e, in misura minore, in forma metallica. L'aria, a causa della combustione di combustibili fossili e l'incenerimento di rifiuti e liquami, è la matrice maggiormente interessata dall'inquinamento correlato all'emissione di questi composti. Alte concentrazioni di Ni nell'acqua, dove questo metallo è presente in forma di ione divalente o di particelle solubili in sospensione, può essere invece una diretta conseguenza della lisciviazione da rocce e sedimenti (Genchi et al., 2020).

Nonostante il Ni possa entrare nell'organismo anche per ingestione, la principale via di esposizione per l'uomo è l'inalazione. In aria ambiente, gli effetti tossici non cancerogeni si riscontrano a carico del sistema immunitario, dell'equilibrio endocrino e del tratto respiratorio. La tossicità risulta in ogni caso legata alla speciazione e alla sua capacità di sciogliersi nei fluidi biologici.

Cavità nasali, seni paranasali e polmoni sono stati individuati come sedi tumorali sufficienti ad evidenziarne la cancerogenicità. I composti del nichel sono stati pertanto classificati come cancerogeni per l'uomo dalla IARC e il DHHS, mentre il Ni metallico risulta presente all'interno del gruppo 2B della lista di classificazione IARC, come possibile cancerogeno per l'uomo (Genchi et al., 2020; IARC, 2023; Zona et al., 2023).

L'Allegato V del d.lgs. 152/2006, stabilisce una soglia limite per la contaminazione del suolo da Ni, fissata a 500 mg Kg^{-1} per i siti ad uso commerciale ed industriale.

Il valore stabilito dalla normativa come SQA relativamente al nichel e composti nel settore della politica delle acque risulta pari a $8.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Infine, relativamente alla qualità dell'aria, nel decreto corrispondente è presente un valore obiettivo per il nichel pari a 20 ng m^{-3} come media annua.

Cromo (Cr)

Il cromo elementare (Cr^0) non è presente in natura; i suoi composti si presentano stabili nella forma trivalente (Cr^{III}) e presenti in diversi minerali, come la ferrocromite. A seguire, la forma esavalente (Cr^{VI}) risulta essere il secondo stato di ossidazione più stabile.

Fonti sia naturali e antropiche, hanno reso il Cr facilmente ritrovabile in diverse matrici ambientali (aria, acqua e suolo); il rilascio prevalente può essere tuttavia riconducibile alle attività degli stabilimenti industriali. L'aumento delle concentrazioni di questo metallo nelle matrici ambientali, infatti, è stato collegato al rilascio nell'aria e nelle acque reflue, soprattutto da parte delle industrie refrattarie, chimiche e metallurgiche. La saldatura industriale, la produzione di ferrocromo e di pigmenti di Cr, la produzione di cromati e di coloranti, sono solo alcuni dei processi industriali correlati al rilascio di questo elemento in ambiente. La forma esavalente (Cr^{VI}) è quella prevalentemente associata al rilascio da parte di attività antropiche; il Cr in questo stato di ossidazione risulta altamente tossico e classificato come cancerogeno da diverse agenzie di regolamentazione

Mentre il Cr^{III} per esseri umani ed animali è generalmente molto meno tossico, nonché un nutriente essenziale rientrando nel metabolismo di glucosio, grassi e proteine; il Cr^{VI} desta molte preoccupazioni a causa del rischio elevato di malattie indotte per i lavoratori industriali esposti (Tchounwou et al., 2012).

Nonostante l'assunzione possa avvenire anche per via orale, portando ad un aumento significativo del rischio di tumore allo stomaco, il Cr^{VI} viene maggiormente assorbito dal tratto respiratorio, distribuendosi poi in tutti i tessuti, principalmente reni, fegato e ossa. La IARC, il DHHS e l'US-EPA classificano i composti del Cr^{VI} come cancerogeni per l'uomo (gruppo 1) (IARC, 2023; Zona et al., 2023).

Nella colonna B dell'allegato V presente nel d.lgs. 152/2006 sono stabilite delle CSC del suolo per il Cr totale e il Cr^{VI} , rispettivamente pari a 800 mg Kg^{-1} e 15 mg Kg^{-1} per i siti ad uso commerciale ed industriale.

Il d.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015 riporta in tabella 3/B, degli standard di qualità ambientale nei sedimenti fissati a 2 mg Kg^{-1} per il Cr^{VI} e 50 mg Kg^{-1} per il Cr totale.

Mercurio (Hg)

Appartenente alla serie degli elementi di transizione della tavola periodica, il mercurio (Hg) si trova presente in natura in tre forme (elementare, inorganica e organica), ognuna delle quali caratterizzata da un differente profilo di tossicità. Il Hg elementare a temperatura ambiente si presenta come un liquido con alta pressione di vapore che viene rilasciato in forma volatile. La forma cationica, invece, presenta due diversi stati di ossidazione: +1 o +2. Il metilmercurio (MeHg), che si forma come risultato della metilazione delle forme inorganiche di questo metallo, è tra le forme organiche del Hg il composto più frequentemente ritrovato in ambiente (Tchounwou et al., 2012).

Come indicato da Tchounwou et al. (2012), il Hg è impiegato in svariati ambiti: nell'industria elettrica e nell'industria dei prodotti chimici, nell'odontoiatria e in numerosi processi industriali, nella lavorazione del legno, come conservante di prodotti farmaceutici, come estraente per metalli reattivi e preziosi e per diversi altri utilizzi.

Per quanto riguarda l'esposizione, l'uomo è esposto o lo è stato in passato a tutte le forme di Hg a seguito di diversi processi, tra cui l'inquinamento ambientale, la contaminazione alimentare, le cure dentistiche, le operazioni industriali e agricole (Tchounwou et al., 2012).

La IARC (2023), classifica il MeHg come possibile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2B) mentre il Hg e relativi composti inorganici non sono classificati come cancerogeni per l'uomo (gruppo 3). L'esposizione cronica a questo elemento, a prescindere dalla via di esposizione, può inoltre indurre l'insorgere di effetti tossici a carico dei reni, che rappresentano il principale organo bersaglio delle forme inorganiche. È inoltre noto come l'esposizione prolungata al Hg possa arrecare danni al sistema nervoso centrale e compromettere il sistema riproduttivo e immunitario. L'UE classifica infine il Hg come tossico per la riproduzione inserendolo nella categoria 1B, ed evidenziando come tale elemento possa nuocere al feto (Zona et al., 2023).

È stabilito dalla normativa un valore CSC del suolo da Hg fissato a 5 mg Kg^{-1} per i siti ad uso commerciale ed industriale.

Lo standard di qualità ambientale relativo al Hg per il settore della qualità delle acque stabilito dal decreto non risulta presente espresso come media annua; si fa pertanto riferimento alla concentrazione massima ammissibile di $0.07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Nello stesso decreto

è riportato un SQA per il Hg nei sedimenti di $0.3 \text{ mg Kg}^{-1} \text{ s.s}$ in riferimento alla media annua.

Ossidi di azoto (NO_x)

Gli ossidi di azoto (NO_x), si formano in occasione di una qualsiasi reazione di combustione naturale o antropica che veda la presenza dell'aria come miscela comburente. La presenza di ossigeno e azoto in aria, infatti, consente la formazione di monossido di azoto (NO) accompagnato da quote variabili di biossido di azoto (NO_2) (Cattani Giorgio et al., 2019).

Tra gli NO_x , dal punto di vista tossicologico, il NO_2 è il composto di maggiore interesse. Si forma prevalentemente a seguito di reazioni chimiche tra il NO emesso dalle fonti primarie, l'ozono (O_3) e diversi radicali ossidrilici o organici. Gli stessi radicali, in presenza di O_3 , ossigeno, acqua e raggi UV, possono poi essere coinvolti nella formazione di acido nitroso, acido nitrico e perossiacetilnitrati (PAN). Come riportato da Giorgio Cattani et al. (2019), in funzione delle condizioni in cui avvengono le reazioni, possono inoltre essere favoriti o meno i processi che portano alla formazione dello smog fotochimico.

Vulcanismo e fenomeni temporaleschi sono alcune tra le sorgenti emissive naturali di questi composti. Le emissioni antropiche sono invece principalmente riconducibili alle combustioni nel settore dei trasporti, al riscaldamento civile, ai processi di incenerimento dei rifiuti e di produzione di energia elettrica.

L'esposizione sperimentale di animali a NO_2 ha evidenziato alterazioni morfologiche e funzionali. Come riportato dalla WHO (2000, 2006), diversi studi hanno rilevato un'associazione statisticamente significativa tra le concentrazioni atmosferiche di NO_2 e l'insorgere di diverse problematiche all'apparato respiratorio tra cui malattie e incidenza di attacchi d'asma, nonché l'aumentata mortalità giornaliera in diverse città (Cattani Giorgio et al., 2019).

La normativa ai sensi del d.lgs.155/2010 riporta per NO_2 un valore limite per la protezione della salute umana di $40 \mu\text{g m}^{-3}$ su anno civile.

Biossido di zolfo (SO_2)

Il biossido di zolfo (SO_2), è un gas non infiammabile, incolore e solubile in acqua, prodotto principalmente tramite processi di combustione di sostanze che contengono zolfo come carbone e oli combustibili. Con il generico termine di "ossidi di zolfo" (SO_x) si indicano SO_2

e i relativi prodotti di ossidazione. Questi composti possono essere trasportati a grande distanza dal punto di emissione tramite le masse d'aria in movimento, andando a costituire un elemento di inquinamento a lunga distanza. La successiva rimozione dall'atmosfera avviene attraverso processi di deposizione secca e umida (Cattani Giorgio et al., 2019).

In Italia, la quota più rilevante delle emissioni di SO_x è dovuta alle combustioni di attività industriali e ai processi produttivi. Sorgenti di tipo naturale sono principalmente l'aerosol marino e l'attività vulcanica, come riportato da Giorgio Cattani et al. (2019).

Sono noti gli effetti sulla salute associati all'esposizione al SO₂ e ai composti che si formano in aria a partire da esso. Le principali problematiche sono a carico della funzionalità respiratoria, in particolar modo per i soggetti sensibili, tra cui gli asmatici, gli anziani e i bambini (Cattani Giorgio et al., 2019).

Il d.lgs.155/2010 stabilisce un valore limite giornaliero per il biossido di zolfo pari a 125 µg m⁻³, da non superare per più di tre volte su anno civile.

Monossido di carbonio (CO)

Come riportato da SNPA (2020) il monossido di carbonio (CO) è un gas inodore, incolore e insapore che si viene a formare a seguito di una qualsiasi reazione di combustione, come conseguenza dell'ossidazione incompleta di materiale combustibile a base di carbonio. Il CO è caratterizzato da una bassa solubilità in acqua e scarsa reattività. Tra le principali attività umane responsabili dell'emissione di questo composto, troviamo i processi industriali, processi di produzione energetica e di riscaldamento civile, nonché i processi di incenerimento dei rifiuti. Fonti emissive di origine naturale, sono identificabili in incendi boschivi ed eruzioni vulcaniche. Il CO può inoltre formarsi direttamente in atmosfera a seguito delle reazioni chimiche che si verificano nel ciclo di ossidazione di idrocarburi, in particolar modo quelle che coinvolgono il metano.

L'esposizione al CO può indurre l'insorgere di complicazioni a carico in particolare del cuore e del sistema nervoso centrale, come conseguenza dell'ipoossigenazione tessutale. È stata evidenziata da numerosi studi epidemiologici una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni in ambiente di CO e i ricoveri ospedalieri legati a malattie cardiovascolari. È stata inoltre riscontrata un'associazione con l'aumentata mortalità totale e per le stesse malattie cardiovascolari (Giorgio Cattani et al., 2019).

Il valore limite giornaliero riportato dal d.lgs.155/2010 per il monossido di carbonio si attesta a 10 mg m^{-3} come media massima giornaliera calcolata su 8 ore.

Ozono (O_3)

Costituito da tre atomi di ossigeno, l'ozono (O_3) è caratterizzato da una conformazione molecolare instabile; ne deriva un'elevata reattività e capacità ossidante. Il fenomeno dello "smog fotochimico" è legato all'incremento rilevante della concentrazione di O_3 in troposfera, come conseguenza del verificarsi simultaneo di una serie di condizioni, tra cui attività meteorologica e solare favorevole, nonché l'emissione di inquinanti primari, come NO e composti organici volatili (COV) (Cattani Giorgio et al., 2019).

Le concentrazioni di O_3 tendono ad aumentare ad una relativa distanza dalle sorgenti dei precursori, in particolare in quelle zone dove vi è un apporto costante di questi ultimi, ma contemporaneamente non vi è un accumulo che possa portare al consumo di O_3 . Su base temporale, le concentrazioni di O_3 tendono ad aumentare nelle ore di massima insolazione diminuendo poi nella notte. Ciò dimostra che seguono con una certa linearità il profilo di intensità della radiazione solare.

Tra le principali fonti responsabili dell'emissione in ambiente dei precursori dell' O_3 troviamo: il trasporto stradale, la produzione di energia, l'utilizzo di solventi organici e le attività industriali.

Sono diversi gli effetti sulla salute riscontrati a seguito di esposizione sia di tipo acuto che cronico: tra questi troviamo danni a carico del sistema polmonare e cardiovascolare, sviluppo di asma e arteriosclerosi ed una generale riduzione della speranza di vita (Cattani Giorgio et al., 2019).

Il valore obiettivo per la protezione della salute umana riportato ai sensi del d.lgs.155/2010, si attesta a $120 \mu\text{g m}^{-3}$, da non superare per più di 25 volte per anno civile.

Particolato atmosferico (PM_{10} e $PM_{2.5}$)

Come riportato da Giorgio Cattani et al. (2019), il particolato atmosferico (PM) può essere definito come una sospensione di particelle di diversa dimensione e composizione, liquide o solide e relativamente stabili nell'aria (aerosol). La composizione del PM e la distribuzione dimensionale possono variare ampiamente in funzione: delle sorgenti

locali, della reattività dei precursori, della meteorologia, dell'intensità dell'emissione e di diversi altri fattori.

In linea generale, possono essere innanzitutto distinte le particelle primarie emesse direttamente in atmosfera, da quelle che invece si formano in atmosfera, dette secondarie. Il particolato di origine marina è chiaramente di maggior rilevanza nelle zone costiere; la sua presenza varia ampiamente in funzione di diversi fattori, che ne influenzano la dispersione dalla superficie del mare. Il particolato "crostale" è prevalentemente di origine naturale e derivato in genere dal sollevamento di materiale terrigeno dal suolo o da fenomeni di intrusione di materiale che viene trasportato a lunga distanza.

Tra le principali sorgenti antropiche troviamo: i processi di combustione in ambito industriale, i processi di combustione in impianti domestici di riscaldamento alimentati a biomassa legnosa e i prodotti di scarico nel settore dei trasporti per i veicoli dotati di motore a combustione interna (Cattani Giorgio et al., 2019).

Il particolato può essere costituito da numerosi inquinanti ad elevata rilevanza tossicologica emessi da fonti antropiche, tra questi troviamo gli IPA, il Cd, l'As, il Ni e i loro composti.

Nell'ambito della qualità dell'aria, ad oggi è prevista la valutazione della concentrazione delle frazioni PM₁₀ e PM_{2.5}, corrispondenti rispettivamente al particolato di diametro aerodinamico inferiore a 10 e 2.5 µm. I PM₁₀ (o frazione toracica), tramite il sistema respiratorio sono in grado di raggiungere la laringe e accumularsi oltre ad essa. I PM_{2.5} (frazione fine o respirabile) presentano invece delle dimensioni che consentono di penetrare e depositarsi in profondità fino alla zona alveolare.

L'esposizione sia di breve che di lungo termine al PM comporta effetti sulla salute a carico del sistema respiratorio e cardiovascolare. Diversi studi hanno rilevato una relazione tra le concentrazioni di PM₁₀ e l'incremento della mortalità e di ricoveri ospedalieri nella popolazione. Sono noti anche gli effetti causati da un'esposizione di lungo termine a basse concentrazioni di PM₁₀; tra questi troviamo un'aumentata mortalità e l'insorgere di patologie croniche come la bronchite (Cattani Giorgio et al., 2019).

I valori limite del PM su anno civile sono definiti dal d.lgs.155/2010 e si attestano a 40 µg m⁻³ per il PM₁₀ e a 25 µg m⁻³ per il PM_{2.5}.

2. METODOLOGIA

Questo studio si è proposto di mettere a punto un sistema in grado di produrre una prioritizzazione degli inquinanti o classi di inquinanti, al fine di supportare la definizione di quelli di primario interesse per il sito di Porto Marghera. Per raggiungere questo scopo si è deciso di implementare un modello flessibile, che consente l'aggregazione di informazioni eterogenee legate alla pericolosità per l'uomo e per l'ambiente, con i dati altrettanto eterogenei relativi all'esposizione nel contesto specifico del SIN, estratti dagli studi storici di monitoraggio ambientale su tutte le matrici, attualmente e pubblicamente reperibili. L'approccio scelto è stato quello dell'analisi multicriterio (anche detta multiobiettivo).

2.1 Analisi Multicriterio

L'analisi multicriterio (MCA) è una famiglia di strumenti decisionali flessibile e adattabile ai contesti più vari, non da ultimo la prioritizzazione di inquinanti sulla base di una combinazione di criteri sia qualitativi che quantitativi, legati alla pericolosità ed esposizione degli inquinanti (Gregoris et al., 2018). Un aspetto importante da sottolineare per quest'ultima applicazione è che l'approccio MCA non deve essere interpretato come alternativo all'analisi del rischio canonica, bensì eventualmente integrativo/complementare, in quanto basato su presupposti e finalità differenti. Nello specifico, lo studio condotto in questo lavoro di tesi, si fonda su due presupposti principali:

- in primo luogo, i dati disponibili sulla contaminazione ambientale nel SIN di Porto Marghera sono sparsi in modo non organizzato tra diversi enti fornitori, non sono standardizzati, e sono limitati sia su base spaziale che temporale, oltre che nella varietà di composti/classi considerati, al punto da risultare poco adeguati a effettuare un'analisi del rischio esaustiva. Tale carenza di dati, riconosciuta dalle stesse istituzioni coinvolte nel progetto One Health Citizen Science, è uno degli aspetti primari che ha determinato la necessità di pianificare ed eseguire nuove campagne di monitoraggio sia ambientale che biologico-epidemiologico, come previsto dalle iniziative progettuali avviate dalla Regione del Veneto.
- In secondo luogo, occorre considerare che le future campagne di monitoraggio ambientale di cui è prevista l'esecuzione nel breve termine al fine di colmare tali

gaps informativi, dovranno essere condotte secondo una logica di ottimizzazione delle risorse economiche ed organizzative disponibili, comunque limitate.

In tale contesto, la MCA sviluppata in questo studio è proposta come uno strumento preliminare, che può supportare la pianificazione delle nuove campagne in un'ottica di massimizzazione dell'informazione contenuta nei nuovi dataset, a cui dovrebbe seguire l'analisi del rischio vera e propria. Il risultato principale della MCA è quindi la definizione di una classifica di inquinanti di interesse prioritario, specifici per il SIN di Porto Marghera. Tale classifica è sviluppata sulla base della criticità riscontrata in considerazione di un gruppo di specifici criteri di valutazione non esclusivamente analitici o quantitativi.

Come evidenzia Chen (2022), l'impiego dell'MCA trova larga applicazione nella valutazione ambientale strategica (VAS), al fine di assicurare che nella progettazione e nella pianificazione legata allo sviluppo umano, siano considerati ed integrati gli aspetti sociali, economici ed ambientali. Essa presenta dei vantaggi significativi se comparata con altri metodi di supporto alle decisioni, vincolati alla conversione dei criteri nella stessa unità di misura (Garfi et al., 2011). Viene tipicamente applicata allo scopo di determinare le priorità del progetto come scenari alternativi, consentendo così ai responsabili di compiere delle scelte informate e consapevoli (Gregoris et al., 2018). Come riportato da Garfi et al. (2011), l'MCA mira ad eseguire una classificazione delle varie opzioni decisionali considerate, tramite l'assegnazione di un punteggio di prestazioni attribuito sulla base dei criteri assegnati che possono essere ambientali, sociali o economici.

La MCA si articola in tre fasi fondamentali:

- Identificazione dei criteri per la valutazione delle alternative, sulla base dell'obiettivo dell'analisi.
- Valutazione della *performance* di ogni alternativa attraverso i criteri prescelti. La *performance* inizialmente potrebbe essere espressa come valore categorico; per poter essere utilizzati nei calcoli successivi in questo caso, è necessario provvedere alla conversione dei valori categorici in numerici.
- Definizione dell'importanza relativa dei diversi criteri, per "pesare" le diverse *performance* a seconda dell'importanza dei criteri scelti.

Tramite il calcolo della media pesata delle *performance*, si ottengono infine dei valori numerici o “*scores*”, che rappresentano nel complesso una valutazione delle alternative in grado di riflettere esattamente l’obiettivo dell’analisi (Gregoris et al., 2018; Hajkowicz, 2007).

In Figura 2.1 è riportato lo schema generale dell’approccio multicriterio. Come è evidenziato, sulla base dell’obiettivo prefissato vengono stabiliti i criteri di valutazione. Tramite i criteri vengono comparate le alternative decisionali, queste vengono poi selezionate sulla base del punteggio di prestazione finale ottenuto, lo *score* di ogni alternativa è determinato dall’influenza complessiva dei criteri in funzione del peso relativo attribuito.

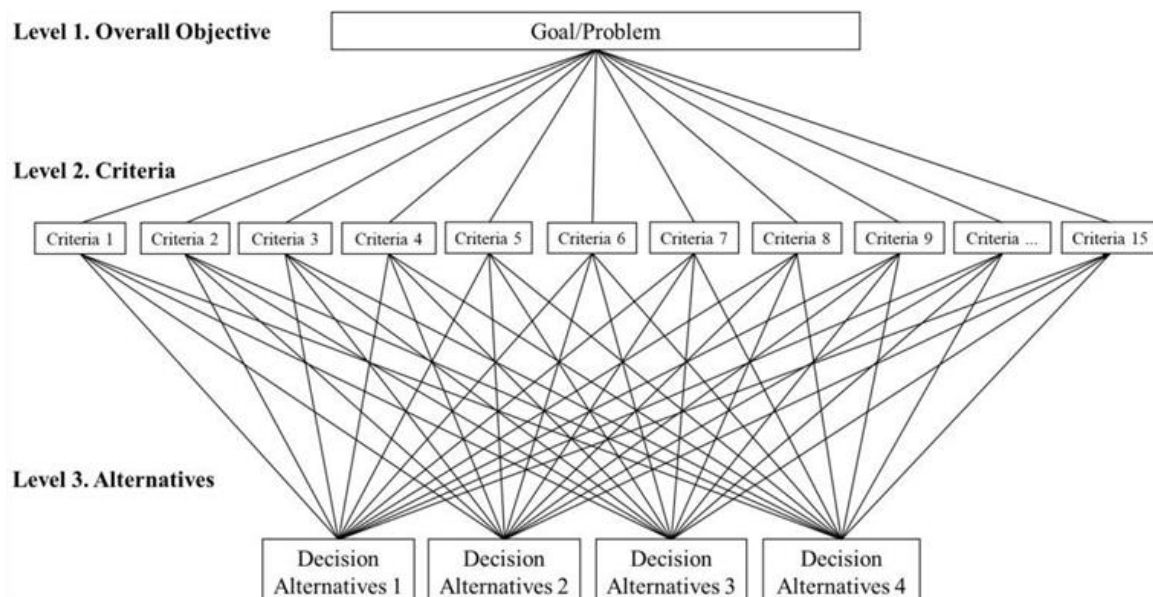


Figura 2.1 Schema generale di processo seguito tramite l’applicazione della MCA (Kızılkın et al., 2022).

Generalmente, tramite l’applicazione della MCA non si intende fornire “la risposta”, ma migliorare la strutturazione dei problemi e l’apprendimento dei decisori fornendo un prezioso contributo in fase decisionale e rendendo le scelte analiticamente solide, verificabili e responsabili (Hajkowicz, 2007).

Quest’approccio in passato è stato applicato con successo in diversi campi, dalla pianificazione energetica alla gestione delle risorse idriche come in agricoltura e in vari altri contesti.

La MCA è un metodo semplice che non richiede fasi sperimentali, è versatile e declinabile per un’ampia variabilità di contesti, anche in caso di scarsa disponibilità di dati per la

caratterizzazione ambientale. Già in passato, l'approccio multicriterio è risultato in grado di fornire una graduatoria dinamica dei composti chimici, come visto nel lavoro svolto da Gregoris et al. (2018). Nello studio in questione, l'MCA è stata adattata per la costruzione di una classificazione tossicologica dei *chemicals* nei flussi secondari di ambito industriale, considerando i composti come scenari alternativi e le diverse tossicità come criteri di valutazione. La graduatoria ottenuta è risultata inoltre aggiornabile variando i valori di concentrazione rilevata o in funzione dell'importanza attribuita ai diversi criteri (Gregoris et al., 2018).

In diversi altri studi, è stata valutata l'applicazione della MCA per il supporto alle decisioni nell'ambito della gestione del rischio, rivelandosi un valido strumento per il processo decisionale, integrabile con un'analisi del rischio e in grado di migliorare il coinvolgimento degli stakeholder. L'approccio che vede l'analisi del rischio e la MCA come strumenti integrati porta diversi vantaggi: in primo luogo, una comprensione migliore del problema e, in secondo luogo, una maggiore comprensione di come le scelte del decisore in un dato momento contribuiscano alla decisione finale (Catrinu & Eirik Nordgård Dag, 2009; Ngubane et al., 2024).

Tabella 2.1 Elenco degli inquinanti e classi di inquinanti considerati in qualità di alternative decisionali.

INQUINANTI E CLASSI	Abbreviazione
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	TCDD
2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano	TCDF
Policlorobifenili diossina-simili	DL-PCB
Dibenzo- <i>p</i> -diossine policlorurate diverse dalla TCDD	PCDD
Benzo[<i>a</i>]pirene	B[<i>a</i>]P
Benzo[<i>a</i>]antracene	B[<i>a</i>]A
Antracene	Ant
Benzene	
Esaclorobenzene	HCB
Polibromodifenileteri	PBDE
Arsenico	As
Cadmio	Cd
Piombo	Pb
Nichel	Ni
Cromo totale	Cr tot
Cromo esavalente	Cr ^{VI}
Mercurio	Hg
Monossido di azoto	NO
Biossido di azoto	NO ₂
Biossido di zolfo	SO ₂
Monossido di carbonio	CO

Per meglio illustrare le fasi procedurali del sistema di MCA sviluppato in questo lavoro, in Tabella 2.1 sono riepilogati gli inquinanti e le classi di inquinanti descritti nell'introduzione e utilizzati come variabili del modello.

Ogni inquinante o classe, secondo la suddivisione riportata in Tabella 2.1 rappresenta un'alternativa decisionale in termini di priorità. A seconda della criticità, la MCA restituisce gli inquinanti di interesse prioritario, da considerarsi di particolare rilievo nell'ottica di orientare gli sforzi delle future campagne di monitoraggio ambientale.

I dati ambientali ottenuti dalla ricognizione per gli inquinanti indagati sono considerati come criteri di valutazione per la definizione di punteggi di esposizione specifici per matrice (aria, acqua, suolo e sedimento).

Analogamente, i dati di tossicità reperiti per le diverse vie di esposizione e di effetto consentono di determinare gli *scores* relativi alla pericolosità rappresentato da ogni inquinante nella matrice in esame.

I dati vengono omogenizzati per poter essere confrontati e successivamente normalizzati al fine di consentire le fasi successive di calcolo. I diversi criteri identificati vengono poi ponderati in funzione dell'importanza attribuita a ciascuno di essi dal decisore, rispetto alla definizione della classifica.

Infine, è possibile aggregare i valori di *scores* di pericolo e di esposizione ottenuti da ogni inquinante per le diverse matrici. Si costituisce così una classifica basata sulla criticità totale, che è combinazione lineare dei criteri pesati.

Le diverse fasi procedurali sono schematicamente riassunte in Figura 2.2.

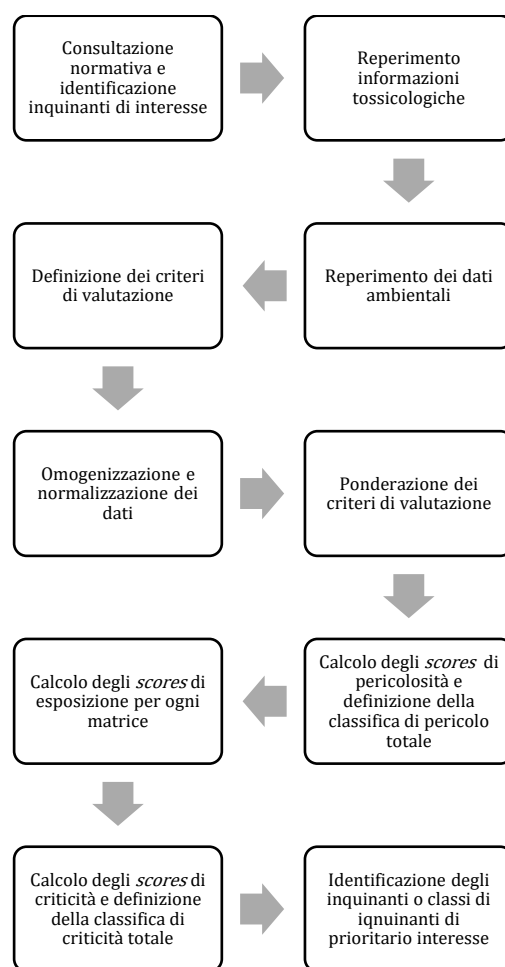


Figura 2.2 Schema delle fasi di processo che si sono susseguite per la definizione della classifica degli inquinanti tramite MCA.

2.2 Reperimento delle informazioni tossicologiche

Come riportato da Gregoris et al., (2018), al fine di impostare programmi di monitoraggio e azioni correttive efficaci, è essenziale includere la rilevanza tossicologica come criterio chiave. I dati tossicologici relativi alle sostanze chimiche sono di facile reperimento e sono forniti da agenzie universalmente riconosciute.

I dati di tossicità possono far riferimento a differenti vie di esposizione ed effetto, per questo motivo normalmente le valutazioni della tossicità delle sostanze vengono condotte tramite strategie di valutazione del rischio basate sulle singole vie di esposizione e tipologie di pericolo. L'applicazione dell'approccio MCA, in questo senso, può consentire invece di ottenere una classificazione univoca della tossicità globale andando a costituire una classifica dei composti basata sul concetto di pericolosità totale (Gregoris et al., 2018).

Analogamente a quanto fatto nel lavoro svolto da Gregoris et al. (2018), al fine di condurre una valutazione tossicologica globale dei composti, si è fatto riferimento al *Globally Harmonized System of classification and labelling of chemicals* – GHS (United Nations, 2013). Sono state pertanto ricercate le tipologie di tossicità che potessero rappresentare un pericolo per la salute e per l'ambiente. In questo studio, la tossicità per la salute è rappresentata dalla tossicità acuta (AT), tossicità riproduttiva (RT) e cancerogenicità (CAR), mentre i pericoli per l'ambiente fanno riferimento all'ambiente acquatico e sono misurati in termini di tossicità acuta (HAE-AT) e tossicità cronica (HAE-CT).

Le informazioni relative alla tossicità dei diversi inquinanti considerati in questo lavoro sono state reperite facendo principale affidamento ai dati forniti dal sito dell'*European Chemicals Agency* (ECHA, 2023). In diversi casi, tuttavia, le informazioni ricercate non risultavano disponibili; pertanto, si è fatto riferimento ai dati tossicologici riportati nelle schede di sicurezza (SDS) dei prodotti chimici forniti da diverse aziende produttrici/distributrici. Nello specifico caso della cancerogenicità, invece, si è fatto riferimento alla lista di classificazione della IARC (2023).

2.2.1 Tossicità acuta

La tossicità acuta (AT) si riferisce agli effetti causati da una somministrazione orale o cutanea, di una singola dose di sostanza o di dosi multiple assunte in un arco di 24 ore, o in alternativa ad un'esposizione per inalazione di 4 ore (United Nations, 2013). In questo

lavoro si è deciso di differenziare la tossicità acuta anche in funzione della via di esposizione come orale (AT-o) e inalatoria (AT-i).

I valori di tossicità acuta sono valutati utilizzando come indicatore la *median lethal dose* (LD₅₀) per la tossicità orale e la *median lethal concentration* (LC₅₀) per l'inalazione. Le LD₅₀ e LC₅₀ rappresentano la dose di una determinata sostanza che risulta letale per la metà della popolazione testata ed esposta al tossico per un determinato periodo di tempo (Gambaro et al., 2016). All'interno del GHS, i livelli di tossicità acuta sono espressi tramite 5 categorie, dove la categoria 1 rappresenta sempre il livello massimo di pericolo (ECHA, 2023; Gregoris et al., 2018). Tuttavia, in questo studio si è preferito utilizzare gli indicatori LC₅₀ e LD₅₀, rilevati tramite sperimentazioni su popolazioni di ratti o topi, poiché forniscono un'indicazione più accurata delle differenze di tossicità tra i diversi composti rispetto alle categorie di tossicità del GHS.

2.2.2 Tossicità riproduttiva

La tossicità riproduttiva, come riportato dalle United Nations (2013), rappresenta gli effetti in grado di compromettere la funzione sessuale e la fertilità negli adulti di entrambi i sessi, nonché lo sviluppo della prole. Ai fini della classificazione della tossicità riproduttiva, le sostanze possono essere assegnate a due categorie principali ed eventuali sottocategorie, considerando gli effetti sulla funzionalità sessuale e sullo sviluppo:

- Categoria 1: tossici noti o presunti per la riproduzione umana; ne fanno parte le sostanze dal noto potere negativo sulla funzione sessuale, sulla fertilità o sullo sviluppo, oppure per le quali sono stati condotti studi su animali eventualmente integrati da altre informazioni in grado di provare quest'effetto.
- Categoria 1A: tossici noti per la riproduzione umana; l'inserimento di una sostanza in questa categoria è principalmente derivato da evidenze dirette sull'uomo.
- Categoria 1B: tossici presunti per la riproduzione umana; le evidenze a supporto dell'inserimento delle sostanze in questa categoria sono in gran parte ottenute da sperimentazioni su animali tramite le quali è accertato l'effetto negativo sulla funzione sessuale, sulla fertilità o sullo sviluppo.
- Categoria 2: tossici sospetti per la riproduzione umana; rientrano in questa categoria le sostanze per le quali esistono prove dell'effetto negativo sulla riproduzione derivate da esperimenti su esseri umani o animali, ed eventualmente integrate da

altre informazioni. Le prove a supporto non risultano in questo caso sufficientemente convincenti da collocare la sostanza nella categoria 1 (United Nations, 2013).

- Categoria*: come riportato in Gambaro et al. (2016) e adottato in questo lavoro, alle categorie ufficiali *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE), è stata aggiunta un'ulteriore categoria per includere quei casi specifici di sostanze non classificate in nessuna delle precedenti categorie, ma per le quali vi sono prove di un effetto avverso sulla riproduzione.

2.2.3 Cancerogenicità

La cancerogenicità di una sostanza o di una miscela indica invece la potenzialità che essa induca il cancro o ne aumenti l'incidenza. Generalmente le sostanze che in fase sperimentale hanno indotto tumori benigni o maligni sugli animali esposti, vengono considerate presunte o sospette cancerogene per l'uomo. Sono invece considerate non rilevanti per l'uomo le sostanze o miscele per le quali risulta evidente che il meccanismo di formazione del tumore non possa manifestarsi sugli esseri umani (United Nations, 2013).

Relativamente alla cancerogenicità, come riportato da Gambaro et al. (2016), la IARC ha classificato le sostanze all'interno dei seguenti gruppi:

- Gruppo 1: l'agente è cancerogeno per l'uomo, ovvero vi sono prove sufficienti di cancerogenicità nei confronti dell'uomo tali da consentire l'inserimento della sostanza in questo gruppo. In via eccezionale, una sostanza può essere inserita in questo gruppo anche quando l'evidenza di cancerogenicità è meno che sufficiente nell'uomo, ma vi sono evidenze sperimentali sufficienti negli animali e comunque forti evidenze che l'agente possa agire attraverso un meccanismo rilevante di cancerogenicità anche negli esseri umani.
- Gruppo 2: l'agente presenta un grado quasi sufficiente di evidenza di cancerogenicità verso l'uomo; non vi è esistenza di dati sull'uomo, ma vi è evidenza sperimentale di cancerogenicità verso gli animali. Sulla base delle evidenze e dei dati, gli agenti possono essere assegnati pertanto al gruppo 2A o 2B.
 - Gruppo 2A: l'agente è probabilmente cancerogeno per l'uomo. A questo gruppo appartengono sostanze generalmente caratterizzate da prove limitate di cancerogenicità verso l'uomo e prove sufficienti di cancerogenicità verso gli

animali da esperimento. In alcuni casi a questa categoria possono anche appartenere sostanze che presentano un grado di evidenza di cancerogenicità verso l'uomo insufficiente, ma sufficiente evidenza di cancerogenicità verso gli animali e forte evidenza che il processo di cancerogenesi è mediato da un meccanismo che opera anche negli esseri umani. In specifici casi una sostanza può essere inserita all'interno di questo gruppo anche solo sulla base di un'evidenza limitata di cancerogenicità verso l'uomo o se appartiene ad una classe di composti all'interno della quale più membri sono stati classificati all'interno del gruppo 1 o 2A.

- Gruppo 2B: l'agente è un possibile cancerogeno per l'uomo. Le sostanze appartenenti a questo gruppo sono caratterizzate da prove limitate di cancerogenicità verso l'uomo e evidenze sperimentali meno che sufficienti di cancerogenicità verso gli animali. Talvolta sono inseriti in questa categoria anche agenti per i quali vi è un'inadeguata evidenza di cancerogenicità verso l'uomo, ma sufficiente verso gli animali da esperimento. Può essere inserito in questo gruppo anche un agente caratterizzato da inadeguata evidenza di cancerogenicità verso l'uomo e meno che sufficiente evidenza verso gli animali, ma per il quale vi sono dei dati a supporto. Possono appartenere infine a questo gruppo agenti assegnati solo sulla base di dati meccanicistici e di supporto.
- Gruppo 3: agente non classificabile come cancerogeno; l'evidenza di cancerogenicità per l'uomo è inadeguata o limitata negli animali da esperimento. Possono appartenere a questo gruppo anche agenti per i quali l'evidenza di cancerogenicità risulta inadeguata verso l'uomo, ma sufficiente negli animali da esperimento, nel caso in cui sia evidente che il meccanismo di cancerogenicità non opera negli esseri umani. Sono inseriti in questo gruppo anche le sostanze che non rientrano in nessun'altra categoria. Attribuire un agente al gruppo 3 non equivale a dichiarare la non cancerogenicità della sostanza, ma ad indicare la necessità di ulteriori ricerche.
- Gruppo 4: l'agente è probabilmente non cancerogeno per l'uomo. Rientrano in questa categoria tutti gli agenti per i quali le prove suggeriscono l'assenza di cancerogenicità nell'uomo e negli animali da esperimento. Possono rientrare in questo gruppo anche sostanze per le quali vi è un'inadeguata evidenza di cancerogenicità verso l'uomo, ma l'evidenza che suggerisce l'assenza di cancerogenicità verso gli animali da esperimento (Gambaro et al., 2016).

2.2.4 Tossicità acquatica

Come definito dalle United Nations (2013), per tossicità acquatica acuta si fa riferimento alla proprietà intrinseca di una sostanza in grado di danneggiare un organismo esposto per una breve durata alla stessa in un ambiente acquatico. Analogamente, per tossicità acquatica cronica si intende la proprietà intrinseca di una sostanza in grado di indurre effetti avversi agli organismi esposti in ambiente acquatico in relazione all'intero ciclo di vita dell'organismo.

Come riportato in Tabella 2.2, in riferimento alla tossicità acquatica acuta le tre categorie UNECE vengono calcolate sulla base dei valori di LC₅₀ e *half maximal effective concentration* (EC₅₀). Quest'ultimo indicatore rappresenta la concentrazione di una sostanza in grado di indurre una risposta media tra quella minima e quella massima dopo un determinato tempo di esposizione (Gambaro et al., 2016).

Tabella 2.2 Classificazione UNECE basata sulla tossicità acquatica acuta espressa tramite gli indicatori LC₅₀ ed EC₅₀.

CATEGORIE	SOGLIE
Categoria 1	96h LC ₅₀ (pesci): $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	48h EC ₅₀ (crostacei): $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	72h o 96h EC ₅₀ (alghe o altre piante acquatiche): $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
Categoria 2	96h LC ₅₀ (pesci): $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$
	48h EC ₅₀ (crostacei): $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$
	72h o 96h EC ₅₀ (alghe o altre piante acquatiche): $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$
Categoria 3	96h LC ₅₀ (pesci): $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$
	48h EC ₅₀ (crostacei): $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$
	72h o 96h EC ₅₀ (alghe o altre piante acquatiche): $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$

Infine, in riferimento alla tossicità acquatica cronica, UNECE classifica differentemente le sostanze in base alla degradabilità delle sostanze in ambiente.

Per sostanze non rapidamente degradabili, le categorie riportate in Tabella 2.3 sono calcolate sulla base dei valori del *chronic no observed effect concentration* (NOEC), che rappresenta la concentrazione massima testata di un composto tossico, la quale non provoca alcun effetto statisticamente significativo. Un ulteriore indicatore utilizzato è l'*Effect concentration* (EC_x), che rappresenta la concentrazione alla quale si osserva l'*x*% di inibizione (Gambaro et al., 2016).

Tabella 2.3 Classificazione UNECE basata sulla tossicità acquatica cronica per sostanze non rapidamente degradabili, espressa tramite gli indicatori NOEC ed EC_x.

CATEGORIE	SOGLIE
Categoria 1	Chronic NOEC o EC _x (pesci): $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (crostacei): $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (alghe o altre piante acquatiche): $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
Categoria 2	Chronic NOEC o EC _x (pesci): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (crostacei): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (alghe o altre piante acquatiche): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$

Per sostanze rapidamente biodegradabili in Tabella 2.4 sono riportate le diverse categorie stabilite sulla base dei valori di NOEC e EC_x.

Tabella 2.4 Classificazione UNECE basata sulla tossicità acquatica cronica per sostanze rapidamente degradabili, espressa tramite gli indicatori NOEC ed EC_x.

CATEGORIE	SOGLIE
Categoria 1	Chronic NOEC o EC _x (pesci): $\leq 0.01 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (crostacei): $\leq 0.01 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (alghe o altre piante acquatiche): $\leq 0.01 \text{ mg L}^{-1}$
Categoria 2	Chronic NOEC o EC _x (pesci): $> 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (crostacei): $> 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (alghe o altre piante acquatiche): $> 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$
Categoria 3	Chronic NOEC o EC _x (pesci): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (crostacei): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
	Chronic NOEC o EC _x (alghe o altre piante acquatiche): $> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ma $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$

2.2.5 Assunzioni specifiche per le informazioni tossicologiche

Durante di reperimento dei dati tossicologici per i vari inquinanti, in funzione dei dati disponibili e in base al caso specifico, sono state effettuate le assunzioni di seguito riportate:

- come già visto in precedenza, tra i PCB, i congeneri *dioxin-like* sono maggiormente rilevanti in campo ambientale e sanitario. Sulla base del principio di precauzione, nella valutazione della tossicità dei PCB è stata pertanto considerata la tossicità associata specificatamente ai DL-PCB.
- Analogamente a quanto effettuato per i PCB, durante il reperimento dei dati di tossicità del Cr è stato fatto riferimento ai valori associati al Cr^{VI} in quanto forma

maggiormente tossica, considerata cancerogena e prevalentemente associata al rilascio dalle attività antropiche (Tchounwou et al., 2012).

- In alcuni casi, i valori di LC₅₀ e LD₅₀ reperiti risultano espressi sotto forma di intervallo e non di singolo valore. Al fine di agire coerentemente con altre scelte effettuate in questo studio, è stato considerato il valore più basso dell'intervallo, così da delineare uno scenario tossicologico il più cautelativo possibile. Questa scelta ha riguardato nello specifico i valori di LD₅₀ per Hg e Pb, e il valore di LC₅₀ del CO.
- La determinazione della tossicità acuta per inalazione fa solitamente riferimento ad un arco temporale di esposizione della durata di 4 ore (United Nations, 2013). Si riporta tuttavia che nel caso del NO₂ e del Hg, il valore di LC₅₀ disponibile fa riferimento ad un'esposizione della durata di un'ora nel primo caso e di due ore per il Hg. Tali dati sono stati considerati comunque integrabili nell'analisi.

2.3 Reperimento e organizzazione dei dati analitici ambientali

La ricognizione dei dati ambientali è stata condotta al fine di integrare nella MCA informazioni sullo stato effettivo di contaminazione delle diverse matrici nel SIN di Porto Marghera. Non essendo disponibile un unico database o documento che offrisse un quadro completo sullo stato ambientale del sito, sono stati esaminati diversi studi e monitoraggi pubblici. Questi ultimi sono stati in parte condotti da enti pubblici, agenzie e apparati amministrativi statali, o diversamente reperiti tramite la ricerca di articoli scientifici presenti in letteratura.

Le sostanze ritenute di interesse, sulle quali si è pertanto focalizzata la ricerca dei dati fanno riferimento, come riportato in precedenza, alle attuali normative in vigore in materia ambientale.

Il processo di ricognizione si è rivelato complesso ed ha previsto il reperimento e l'analisi di un numero consistente di documenti; nonché la successiva estrapolazione manuale dei dati di interesse. Al fine di sviluppare uno strumento in grado di fornire una visione di insieme dei dati reperiti dai vari studi, è stato predisposto un file .xlsx che fungesse da archivio digitale dei metadati. La struttura di tale archivio è mostrata in Figura 2.3: nella prima colonna sono riportati tutti gli studi consultati, suddivisi per riga e raggruppati in funzione della matrice indagata. Nelle colonne successive, invece, è stata indicata per ogni

studio la presenza o l'assenza di dati sugli inquinanti o classi relative, per ognuno dei quali è stata destinata una colonna specifica.

MATRICE SUOLO										
	PCB	IPA	PBDE	PCDD/F	DDT	Benzene	Etilbenzene	Toluene	Xylene	
ARPAV "Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto" (2010-2016). N.B: diversi gradi di specificità nei focus su porto Marghera. Roberto scazzola, Gabriele Matteucci, Stefano Guerzoni, Elisa Chiamenti, Paolo Rossini , Emanuela Molinaroli "Evaluation of trace metal fluxes to soils in the hinterland of Porto Marghera, industrial area: comparisons with direct measurements in the lagoon of venice" (2004)	✓	✓	x	✓	x	x	x	x	x	x
	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MATRICE ARIA										
	PCB	IPA	PBDE	PCDD/F	DDT	Benzene	Etilbenzene	Toluene	Xylene	
ARPAV "Microinquinanti organici in provincia di Venezia Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera" (2009) N.B: si può fare riferimento alla postazione di Monitoraggio "Moranzani" a Malcontenta. Ufficio tecnico per l'antiquinamento della laguna di Venezia "Il monitoraggio samonet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia"(2013)	✓	✓	x	✓	x	x	x	x	x	x
	✓	✓	✓	✓	x	x	x	x	x	x
Ufficio tecnico per l'antiquinamento della laguna di Venezia "Il monitoraggio samonet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia"(2018)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Figura 2.3 Struttura del file di archiviazione dei metadati. Nella prima colonna sono riportati i titoli dei documenti reperiti ed alcune informazioni rilevanti sugli stessi, come autore e data dello studio. Nelle colonne successive per ogni studio, è indicata la presenza o l'assenza di dati sugli inquinanti corrispondenti.

Il passo successivo ha visto l'organizzazione dei dati analitici estratti dalle fonti documentali in un nuovo foglio di calcolo .xlsx, al fine di agevolare il confronto degli stessi. Per ogni inquinante o classe sono state predisposte schede di dati contenenti un set standardizzato di informazioni, tra cui: la matrice analizzata dallo studio, la normativa e i relativi valori limite o standard di riferimento, specifiche sul monitoraggio o studio e sul tipo di metodo applicato, i siti indagati (riportando le coordinate di campionamento ove possibile o in alternativa la posizione approssimativa), i valori registrati (media, deviazione standard, valori massimi o minimi ed eventuale numero di superamenti dei limiti di legge). Inoltre, in caso di studi effettuati ad integrazione di lavori precedenti, di monitoraggi protratti nel tempo o recanti informazioni sulla distribuzione spaziale degli inquinanti nel territorio, sono state riportate le eventuali evidenze sulle tendenze osservate. La struttura del file di archiviazione/aggiornamento dei dati è mostrata in Figura 2.4.

FONTE	OPEN DATA ARPAV E CAMPAGNA MONITORAGGIO ARIA PUNTA FUSINA 2021-2022	ARPAV RELAZIONE TECNICA CAMPAGNA MONITORAGGIO QUALITA' DELL'ARIA COMUNE DI VENEZIA 2014
MATRICE	ARIA	ARIA
NORMATIVA DI RIFERIMENTO	d.lgs 13 Agosto 2010, n. 155	d.lgs 13 Agosto 2010, n. 155
VALORI LIMITE	Media massima giornaliera (8h) 10 mg/m ³	Media massima giornaliera (8h) 10 mg/m ³
INTERVALLO TEMPORALE	2012-2022	10 gennaio – 4 marzo 2014
FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO	continuo	In continuo: CO, SO ₂ , NO ₂ , NO _x , O ₃ , benzene
TECNICA ANALITICA UTILIZZATA	Analizzatori in continuo	Analizzatori in continuo, effettuano l'acquisizione, la misura
COORDINATE GEOGRAFICHE	Stazione Malcontenta Lat: 45,4382 - Long: 12,2055 Stazione Punta Fusina Lat: 45,4226 - Long: 12,2538	Via Trieste civico 18 nelle vicinanze di via Eraclea Via Beccaria Marghera
MEDIA	/	Via Trieste 0.8 mg/m ³
DEV-ST	/	/
MAX - MIN	Malcontenta: Max 2,0 ng/m ³ (2012) Min 0,9 ng/m ³ (2018)	/
N°SUPERAMENTI	Nessun superamento nel periodo 2002-2021	/
TREND OSSERVATI	/	Durante la campagna di monitoraggio la concentrazione di monossido di carbonio non ha mai superato il valore

Figura 2.4 Esempio della struttura di scheda di aggregazione dei dati realizzata per il CO. Nella prima colonna sono riportate le voci di interesse ricercate, in ogni colonna successiva, corrispondente ad uno studio specifico, sono riportate le informazioni reperite per le varie voci. In questa sezione risultano visibili i dati ottenuti da ARPAV. (2014, 2023a).

2.3.1 Assunzioni specifiche per i dati analitici ambientali

Al fine di determinare il possibile grado di esposizione della popolazione ai vari inquinanti e per le diverse matrici, si è provveduto ad eseguire un'approfondita analisi e omogenizzazione dei dati disponibili. Gli studi reperiti sono stati selezionati considerando per l'elaborazione le informazioni con maggiore grado di affidabilità e coerenza agli obiettivi del progetto.

Con lo scopo di rendere i dati confrontabili, integrabili e interpretabili sono state adottate diverse strategie di elaborazione, descritte di seguito.

Per alcuni inquinanti, i valori di concentrazione e le informazioni sullo stato di qualità di una matrice specifica risultavano estrapolabili da più studi tra quelli a disposizione. Al fine di considerare dati quanto più descrittivi delle condizioni attuali del sito, in questi casi sono state considerate le informazioni fornite dallo studio più recente.

Con riferimento alla stessa matrice, i dati di interesse sono stati resi confrontabili rapportandoli alla stessa unità di misura. Va precisato tuttavia che per diversi inquinanti non sono state reperite informazioni da misure effettuate sulla matrice di riferimento.

In diversi casi, infatti, per la matrice atmosfera, in assenza di informazioni ottenute da misure effettuate in aria (campionamenti attivi), sono stati considerati i dati rilevati dalle analisi delle deposizioni atmosferiche (campionamenti passivi). Come riportato da ARPA Valle d'Aosta (2010), le deposizioni atmosferiche possono essere definite come la massa

totale di sostanze inquinanti trasferita dall'atmosfera alle altre matrici, la loro composizione chimica riflette quindi in modo indiretto (o parziale) la presenza di sostanze inquinanti in atmosfera. Il particolato da cui sono costituite, tende a depositarsi rapidamente a seguito di precipitazioni atmosferiche (deposizioni umide) o sedimentazione gravitazionale (deposizioni secche) (ARPA Valle d'Aosta, 2022). Ciò porta ad un accumulo delle deposizioni nel suolo e al rilascio di eventuali inquinanti in esse contenuti, contribuendo così all'inquinamento e rappresentando attraverso la catena alimentare una via di esposizione indiretta per la popolazione. Le deposizioni atmosferiche vengono raccolte mediante campionamento passivo con l'utilizzo di deposimetri, specifici contenitori esposti all'aperto per un determinato periodo di tempo (ARPA FVG, 2022). I dati ottenuti per le deposizioni atmosferiche sono stati pertanto espressi in $\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$.

Analogamente, in diverse occasioni non sono state reperite informazioni sulle concentrazioni in colonna d'acqua. In quest'ultimo caso si è scelto di fare riferimento alle misure effettuate dal Ministero delle infrastrutture e dei trasporti - Magistrato alle acque (2011), per il controllo degli scarichi industriali. Tali misure sono finalizzate a monitorare la qualità delle acque scaricate nel sito di Porto Marghera e forniscono indicazioni sulle caratteristiche degli scarichi e delle acque dei canali che lambiscono l'area. Le informazioni presenti nel rapporto possono essere utilizzate per determinare i potenziali carichi inquinanti provenienti dalle principali fonti industriali presenti nella zona, che di conseguenza forniscono un'indicazione sullo stato di qualità delle acque del sito. La procedura seguita in questo studio ha previsto un iniziale calcolo dei valori medi di concentrazione allo scarico per ogni sostanza; tale valore è stato in seguito moltiplicato per la quantità di acque reflue scaricate nel corso dell'anno. I dati reperiti da questo rapporto vengono pertanto espressi in Kg anno^{-1} di sostanza scaricata.

Un'ulteriore riprova dei diversi approcci e metodi applicati dalle fonti è riscontrabile direttamente dal formato dei dati. Talvolta, i dati ottenuti dall'analisi dei campioni di un sito sono stati espressi come intervallo di concentrazione, come riscontrato nello studio sui microinquinanti organici nei suoli del Veneto (ARPAV, 2019a). Al fine di rendere questi dati confrontabili con il restante dataset e contestualmente adottare un approccio di tipo cautelativo, per ogni contaminante la concentrazione considerata è rappresentata dal valore massimo espresso in tale intervallo. Analogamente, diversi studi riportano i

valori di concentrazione con relativa deviazione standard. Seguendo un principio cautelativo analogo al caso degli intervalli, in questi casi è stato adottato il valore di concentrazione pari alla somma del valore medio più la deviazione standard.

Con particolare riferimento ai dati sugli inquinanti atmosferici, è stato in più occasioni necessario effettuare una selezione dei siti considerati nei vari studi. Questo al fine di fornire dati quanto più rappresentativi dell'impatto del sito industriale nell'area di interesse, in accordo con gli obiettivi del progetto. Come riportato da ARPAV (2020) in occasione della relazione annuale per la qualità dell'aria della Provincia di Venezia condotta nel 2019, i venti durante l'anno per la zona interessata sono provenuti principalmente da nord-nord est. Questo dato è stato confermato anche in occasione di un successivo rapporto elaborato sotto richiesta della regione del Veneto per meglio comprendere alcuni aspetti ambientali relativi al progetto di aggiornamento tecnologico di Ecoprogetto Venezia (LOD S.r.l., 2020). Considerando pertanto che la direzione di dispersione prevalente degli inquinanti atmosferici è corrispondente a quella dei venti, nella selezione dei siti maggiormente rappresentativi delle emissioni dell'area industriale, sono state ritenute di maggior rilevanza le stazioni situate sottovento al polo industriale, in direzione sud-sud ovest.

2.3.2 Valutazione ed estrazione dei dati analitici ambientali

Di seguito sono riassunte le fonti selezionate dalle quali sono stati successivamente estrapolati i dati utilizzati nella MCA. In appendice 1 sono inoltre riportati tutti gli studi consultati per il reperimento dei dati ambientali.

Molte informazioni sui livelli di inquinamento della matrice atmosfera sono state reperite dagli open data disponibili e pubblicati nel sito web di ARPAV (2023a). Questi dati sono stati rilevati dalle stazioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria del Veneto e riportano il numero di superamenti dei valori limite, di soglia o di obiettivo, oltre ai valori medi annuali degli inquinanti atmosferici. In accordo con il criterio di selezione precedentemente riportato, le centraline a cui si è fatto riferimento per l'estrazione dei dati sono quelle di Punta Fusina, di Malcontenta o di Via Beccaria. In caso di dati atmosferici forniti da diverse stazioni considerate di interesse, ma rappresentativi dello stesso anno di monitoraggio, nell'ottica di considerare il peggior scenario di esposizione, è stato selezionato il valore più elevato tra quelli registrati. Ad integrazione delle

informazioni fornite dagli open data, sono state inoltre considerate le relazioni tecniche realizzate da ARPAV (2022, 2023b), effettuate a seguito delle relative campagne di monitoraggio della qualità dell'aria nel comune di Venezia.

Per alcuni inquinanti atmosferici si è fatto riferimento ai valori riportati dal documento realizzato da ORION S.r.l (2021) in occasione della relazione conclusiva della campagna di monitoraggio della qualità dell'aria del co-inceneritore di Fusina. La campagna, della durata di 41 giorni, fornisce dati quantitativi sulla concentrazione di benzene, CO e O₃, informazioni non disponibili da altre fonti consultate. Il documento è inoltre meno datato rispetto alle alternative. Fonti diverse a seconda del caso, per questi contaminanti, si limitano a riportare il numero di superamenti annuali dei valori limite, di soglia o semplicemente non riportano informazioni per l'area del SIN. I valori pertanto considerati, tra quelli riportati nella relazione della campagna di monitoraggio del co-inceneritore, sono quelli della concentrazione media risultata maggiore dal confronto eseguito tra le centraline avviate per lo studio.

Specificatamente per gli inquinanti organici in atmosfera, come nel caso degli IPA e delle diossine, si è fatto riferimento ai dati forniti da ARPAV (2010), uno studio più datato rispetto ad altri disponibili ma che forniva informazioni specifiche per i diversi congeneri e composti delle classi, non limitandosi a riportare i valori di sommatoria.

Relativamente ai dati reperiti dall'analisi delle deposizioni atmosferiche, per i metalli si è fatto riferimento al monitoraggio eseguito da Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (2018), per gli inquinanti organici invece, a quanto riportato da Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (2013). Tali dati sono stati ottenuti mediante l'esercizio delle dieci stazioni appartenenti alla rete di monitoraggio Samanet, contestualmente all'avvio di programmi di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche. Le stazioni considerate di interesse per l'obiettivo del progetto, dalle quali sono stati successivamente estrapolati i dati, sono le stazioni L1 e L5, corrispondenti rispettivamente all'area di Fusina e all'isola delle Tresse, in quanto situate nei pressi o a sud - sudovest del sito industriale. Per quanto riguarda i metalli, i valori di concentrazione considerati, tra quelli riportati, fanno riferimento alla media registrata nel periodo 2007-2017. Questi valori sono stati ritenuti più attendibili, in quanto rappresentativi di un periodo temporale più ampio rispetto ai dati ottenuti dai soli cinque cicli di misura eseguiti nella campagna 2018. La scelta è stata effettuata anche in considerazione delle

diverse problematiche riportate dal rapporto per il monitoraggio 2018, in termini di campioni non idonei e di cicli di misura non effettuati.

Lo studio condotto da Scazzola et al. (2004), è stato utilizzato come riferimento per indagare la concentrazione di elementi in traccia nei suoli dell'area di Porto Marghera (~4-5 Km). Scopo di tale studio era quello di effettuare una valutazione dei flussi di metalli in traccia (Cr, Zn, Pb, Cd, As) nei suoli dell'area del SIN. La procedura seguita ha previsto la normalizzazione dei risultati per il contenuto di argilla dei campioni di suolo e una suddivisione del set completo in: campioni di suolo agricolo, campioni di suolo indisturbato e campioni di suolo urbano. I dati provenienti da questo monitoraggio utilizzati ai fini del presente lavoro di tesi fanno riferimento ai valori di concentrazione non normalizzati per il contenuto di argilla e registrati nei suoli di tipo inalterato. La scelta è stata effettuata in quanto tipologia di suolo più prossima alla zona del SIN e ritenuta pertanto maggiormente rappresentativa.

Allo scopo di determinare la presenza e la concentrazione di inquinanti nei sedimenti superficiali (0-10 cm) dell'area di interesse, si è fatto riferimento allo studio condotto da Zonta et al. (2007), nel quale è stata indagata la contaminazione chimica dei sedimenti in un'area di circa 24 km² di basso fondale, rientrante all'interno della perimetrazione del SIN dell'epoca. In accordo con l'approccio cautelativo seguito anche in altre circostanze, dei 51 siti di campionamento predisposti per il monitoraggio, sono stati selezionati e utilizzati in questo studio i dati di concentrazione dei siti 1, 2, 8 e 10, ubicati vicino al margine settentrionale dell'isola delle Tresse. Come riportato da Zonta et al. (2007), quest'isola artificiale è stata in passato utilizzata come sito di smaltimento dei sedimenti dragati dai canali di Venezia, per lo più arricchiti di Cd, Cu, Hg, Pb e Zn. Le medie registrate per molti metalli e per gli IPA sono in genere più elevate in questi quattro siti se comparate a quelle degli altri 47, probabilmente a causa di un confinamento difettoso del materiale contaminato che ha reso l'isola stessa una sorgente secondaria di inquinanti.

In fase di selezione e omogenizzazione dei dati, oltre a quanto già riportato, determinate classi di inquinanti hanno richiesto un'attenzione particolare. In funzione delle caratteristiche specifiche o delle informazioni disponibili, in alcuni casi sono state condotte delle specifiche scelte utili a rendere i dati fruibili agli scopi di questo studio.

Facendo riferimento ai dati ottenuti per la famiglia delle diossine, in diversi casi i documenti consultati riportano informazioni solo per alcuni specifici congeneri o per la sommatoria degli stessi, talvolta esprimendo i valori in tossicità equivalente.

Lo studio condotto da ARPAV (2019) fornisce informazioni sulla contaminazione dei suoli da diossine e furani. In accordo con la normativa italiana e facendo riferimento al d.lgs. 152/2006, la concentrazione rilevata è stata riportata come sommatoria di PCDD e PCDF, con valori convertiti in tossicità equivalente (I-TE) e non considerando pertanto il contributo dei DL-PCB. Per la presente analisi, tuttavia, essendo la tossicità e le concentrazioni considerate in parti separate del processo, è stato necessario risalire alla concentrazione reale dei congeneri. Avendo a disposizione per questo comparto unicamente un dato che faceva riferimento alla sommatoria dei diversi congeneri, nella conversione da tossicità equivalente a concentrazione effettiva si è assunto che la sommatoria facesse riferimento alla sola TCDD. Essendo il fattore di tossicità equivalente della TCDD pari a 1, il valore risultante dalla conversione è rimasto invariato rispetto a quello originale.

Un approccio simile è stato seguito sui valori di concentrazione ottenuti per le acque. Anche per questa matrice, infatti, i dati reperiti vengono riportati come sommatoria di PCDD e PCDF. In questo comparto, tuttavia, i valori ottenuti sono rappresentativi delle concentrazioni effettive, fatta eccezione per i dati ottenuti dagli scarichi, che essendo riportati come tossicità equivalente sono stati convertiti secondo lo stesso approccio seguito per il suolo.

Nello specifico caso dei sedimenti, è stato considerato lo studio condotto da Frignani et al. (2001). Questo studio, seppur datato, differenziava la sommatoria delle concentrazioni effettive di diossine da quelle dei furani, permettendo di considerare separatamente l'esposizione a questi ultimi. Tale studio si prefiggeva lo scopo di indagare la concentrazione di diossine e furani nel sedimento lagunare tramite l'analisi di diverse carote di sedimento. Al fine di ottenere un'informazione quanto più comparabile con altri studi effettuati nell'area del SIN, sono state selezionate le concentrazioni rilevate nelle sezioni di carote rappresentative del sedimento superficiale (fino a 10 cm di profondità). A tale scopo, sono state prese in esame 5 carote di sedimento (C9, C10, C11, C12 e C13) campionate all'interno dell'area del SIN. È stata in seguito calcolata la media dei valori delle diverse sezioni, al fine di ottenere un valore rappresentativo della concentrazione

nei sedimenti dell'area industriale nel suo complesso. Come riportato precedentemente per gli altri comparti, anche nei sedimenti è stato assunto che la sommatoria della concentrazione dei diversi congeneri facesse riferimento alla sola TCDD per le diossine e al 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano (TCDF) per i furani.

Per quanto riguarda invece gli studi condotti sulla concentrazione di diossine in atmosfera, come precedentemente riportato sono stati considerati i dati forniti da ARPAV (2010). Tale sintesi fornisce informazioni precise sulla concentrazione dei diversi congeneri della famiglia, riportando inoltre i valori in concentrazione reale e consentendo in questo modo di ottenere informazioni precise sulle concentrazioni effettive di TCDD e di TCDF in questo comparto.

Differentemente, per quanto riguarda le deposizioni atmosferiche, i valori ottenuti dal relativo studio fanno riferimento alla sommatoria dei composti e sono espressi in tossicità equivalente. Sono stati pertanto trattati secondo la procedura precedentemente riportata per il suolo.

A causa delle stesse assunzioni precedentemente illustrate nella determinazione dell'esposizione per suoli e acque non sono stati considerati i furani, a causa dell'impossibilità di discriminarli dalla sommatoria con le diossine, il contributo di questi nelle matrici indicate è stato pertanto tenuto in considerazione all'interno delle diossine considerando i valori di sommatoria di TCDD/F come concentrazione effettiva di TCDD.

Nello specifico caso degli IPA, le concentrazioni riportate dai documenti presi in esame per suolo e sedimento fanno riferimento alla sommatoria dei composti. Solo per la matrice atmosfera nelle misurazioni in aria ambiente e per gli scarichi idrici è stato possibile ottenere informazioni specifiche sulla concentrazione di benzo[*a*]pirene, di benzo[*a*]antracene e di antracene, in quest'ultimo caso unicamente attraverso lo studio relativo agli scarichi idrici. Nelle matrici suolo e sedimento è stato pertanto considerato il valore degli IPA totali, pur facendo riferimento ai dati di tossicità del benzo[*a*]pirene per la conduzione dell'analisi, in quanto composto più tossico della classe. Tale scelta è stata effettuata nell'ottica di considerare il peggior scenario di esposizione e di agire coerentemente con le altre scelte effettuate.

Dalle fonti consultate, fatta eccezione per i dati in atmosfera, la concentrazione di PCB rilevata nelle matrici ambientali in molti casi faceva riferimento alla sommatoria di tutti i PCB. L'esposizione a policlorobifenili *dioxin-like* è stata pertanto determinata

considerando il valore derivato dalla sommatoria delle concentrazioni di tutti i congeneri. Come precedentemente già riportato, la tossicità considerata per questa classe di inquinanti, ha fatto invece riferimento ai DL-PCB; ciò ha consentito anche in questo caso di considerare uno scenario espositivo peggiorativo rispetto alle reali condizioni delle matrici. Diversamente, per i dati atmosferici, dalle misurazioni effettuate e dalle analisi sulle deposizioni atmosferiche è stato possibile isolare i valori di concentrazione dei policlorobifenili diossina-simili. Per le misurazioni in aria ambiente, il valore di sommatoria dei DL-PCB, è stato ottenuto sommando i valori registrati da ARPAV (2010) per i diversi congeneri diossina-simili.

ARPAV (2010), in occasione di un'analisi condotta nel febbraio 2008, durante la prima campagna di monitoraggio eseguita in provincia di Venezia, ha determinato la concentrazione di HCB in atmosfera. Dai valori registrati nei campioni, anche in questo caso è stato selezionato e considerato per questa analisi il valore di concentrazione più elevato.

Diverse scelte sono state operate anche in funzione dei dati disponibili per i metalli nelle matrici ambientali. Nello specifico caso del Cr, nonostante si sia fatto riferimento alla tossicità del Cr^{VI} per la determinazione della pericolosità, dagli studi reperiti non è stato possibile estrarre la concentrazione individuale di questa specie. È stata pertanto considerata la concentrazione del Cr totale.

Per quanto riguarda l'As, il valore rilevato da ARPAV in atmosfera in occasione della campagna di monitoraggio per la qualità dell'aria nel comune di Venezia, sia per la stazione di Punta Fusina che per quella situata a Malcontenta, è inferiore al limite di rivelabilità strumentale (LOD) pari a 1 ng m⁻³ (ARPAV, 2022). Come riportato da ISPRA (2018), si può associare alle osservazioni <LOD un valore di concentrazione pari alla metà del limite corrispondente. Di conseguenza, non essendo stati reperiti studi altrettanto recenti effettuati nell'area di nostro interesse, è stato stimato il valore reale di 0.5 ng m⁻³ considerando ½ LOD.

In riferimento ai risultati riportati dal monitoraggio condotto da ORION S.r.l. (2021), relativamente all'O₃ e CO, è stato determinato il valore medio del periodo a partire dai valori giornalieri registrati dalle tre stazioni. Per l'analisi è stato in seguito considerato il valore più elevato tra quelli ottenuti.

Per quanto riguarda il NO, a causa della scarsa disponibilità di dati di concentrazione specifici e rappresentativi di un periodo temporale sufficientemente ampio, è stato privilegiato l'utilizzo dei valori di sommatoria di NO_x, determinati in occasione della campagna di monitoraggio per la qualità dell'aria del 2019 in provincia di Venezia (ARPAV, 2020). Similmente al caso precedente, anche i valori riportati per SO₂ fanno riferimento ai dati riportati da ARPAV (2020), sempre al fine di considerare valori rappresentativi di un periodo temporale adeguatamente ampio.

2.4 Identificazione dei criteri, omogenizzazione e normalizzazione dei dati

Ultimato il reperimento dei dati tossicologici e ambientali, è stata predisposta l'applicazione dell'MCA stabilendo i criteri di valutazione, al fine procedere sulla base di questi alla successiva classificazione degli inquinanti. Mediante software Microsoft Excel, è stato sviluppato un file di lavoro per l'elaborazione dei dati, all'interno del quale sono stati riportati tutti gli inquinanti in qualità di scenari alternativi e i relativi criteri di valutazione. I criteri sono stati identificati al fine di risultare rappresentativi sia delle informazioni tossicologiche reperite che di quelle ambientali legate all'esposizione.

Ogni indice di tossicità precedentemente citato, è stato considerato come criterio di valutazione separato; il livello di tossicità delle singole categorie di pericolo ha rappresentato la *performance* di ogni inquinante in termini di tossicità. Non essendo disponibili informazioni tossicologiche caratteristiche nel caso del PM₁₀ e del PM_{2.5}, le misure di prestazione sono state rappresentate dai limiti annuali, stabiliti dal d.lgs.155/2010 per la qualità dell'aria. Per ciascuno dei dati relativi alla tossicità acuta, è stata operata un'omogenizzazione allo scopo di poter confrontare i valori di LC₅₀ e LD₅₀ con il restante dataset, diversamente espresso in termini di categorie di tossicità. Dal momento che questi valori sono tanto più piccoli quanto più è pericolosa la sostanza, è stato determinato il reciproco di ogni valore LC₅₀ e LD₅₀ riportato per le due vie di esposizione dell'AT; procedura analoga è stata eseguita con i valori limite di legge per PM₁₀ e PM_{2.5}.

È stata in seguito eseguita una normalizzazione al fine di ottenere per le varie categorie un valore tossicologico equivalente (TEV) espresso da 0 a 1, estremi che indicano rispettivamente l'assenza di tossicità e la massima tossicità individuata tra i dati relativi ai diversi inquinanti e classi (Gregoris et al., 2018).

La normalizzazione dei restanti criteri per dati espressi come categorie di: tossicità riproduttiva (RT), cancerogenicità (CAR), tossicità acquatica acuta (HAE-AT) e tossicità acquatica cronica (HAE-CT), è stata condotta tramite l'attribuzione di valori arbitrari in funzione della specifica categoria. In dettaglio, l'approccio seguito ha previsto l'utilizzo di una progressione geometrica per l'attribuzione di un valore rappresentativo compreso tra 0 e 1 ad ogni categoria come già condotto in lavori precedenti (Gregoris et al., 2018).

Agli inquinanti appartenenti alle categorie considerate più rilevanti in termini di pericolosità è stato attribuito il valore 1, in quanto massimo valore di tossicità equivalente come riportato in Tabella 2.5.

Tabella 2.5 Valori tossicologici equivalenti (TEV), stabiliti per le categorie relative alla tossicità riproduttiva, alla cancerogenicità, alla tossicità acquatica acuta e alla tossicità acquatica cronica (Gregoris et al., 2018) .

RT		CAR		HAE-AT		HAE-CT	
1A	1	1	1	1	1	1	1
1B	0.1	2A	0.1	2	0.1	2	0.1
2	0.01	2B	0.01	3	0.01	3	0.01
3	0.001	3	0.001				
		4	0				

Dai dati analitici ambientali reperiti attraverso l'analisi della letteratura, sono stati individuati diversi criteri di valutazione dell'esposizione, alcuni trasversali per le diverse matrici, altri specifici (Tabella 2.6).

Tabella 2.6 Valori normalizzati (NV) attribuiti sulla base delle informazioni disponibili per i criteri di esposizione considerati nelle diverse matrici ambientali.

SUOLO			ARIA			ACQUA			SEDIMENTI		
Attualità Dello studio	Attuale	0	Attualità	Attuale	0	Attualità	Attuale	0	Attualità	Attuale	0
	≥ 10 anni	1		≥ 3 anni	1		≥ 3 anni	1		≥ 10 anni	1
Rappresentatività del dato	specificata	0	Completezza stagionale	annuale	0	Rappresentatività del dato	specificata	0	Completezza stagionale	annuale	0
	non specificata	1		giornaliera	1		non specificata	1		mensile	1
Completezza spaziale	interni	0	N° stazioni	>2	0	Completezza spaziale	interni	0	N° carote di sedimento	7	0
	esterni	1		1	1		esterni	1		2	1
			Completezza spaziale	interni	0				completezza spaziale	Interni	0
				esterni	1			Esterni		1	

In tutte le matrici, informazioni quali: concentrazione rilevata per gli inquinanti, attualità dello studio considerato e completezza spaziale dei dati, sono state considerate come criteri di valutazione. Per completezza spaziale, si intende la presenza o meno all'interno dello studio considerato di dati relativi alla concentrazione dell'inquinante nelle matrici interne al perimetro del SIN.

Per i dati relativi al suolo e all'acqua, come criterio aggiuntivo è stata considerata la rappresentatività del dato, da intendersi come presenza o assenza nello studio di informazioni che riportassero il numero di campionamenti effettuati per ottenere il dato finale di concentrazione.

Sia per l'aria che per il sedimento invece, è stata considerata ed inserita come criterio per l'elaborazione la completezza stagionale. Questa indica l'arco temporale all'interno del quale si è protratta la campagna di monitoraggio dello studio, dal quale sono stati estrapolati i dati di concentrazione ambientale per i diversi inquinanti. Tale aggiunta è stata ritenuta opportuna, in quanto per queste matrici la concentrazione rilevata può variare in funzione del periodo analizzato e in funzione delle condizioni meteorologiche e idrologiche stagionali.

Specificatamente per i dati relativi all'aria, sono state considerate separatamente le informazioni relative alle misurazioni in aria ambiente rispetto alle deposizioni atmosferiche, costituendo dei criteri differenti di valutazione. Sono stati pertanto inseriti criteri aggiuntivi specifici per le concentrazioni rilevate, l'attualità dello studio e la completezza stagionale relativamente alle informazioni ottenute per le deposizioni.

Un altro criterio considerato per la valutazione dell'esposizione in aria è il numero di stazioni utilizzate dal monitoraggio.

Analogamente al caso precedente delle deposizioni, anche per i dati relativi all'esposizione in acqua sono state considerate separatamente le informazioni ottenute per la concentrazione rilevata nei campioni di acqua da quelle inerenti agli scarichi idrici. Sono stati aggiunti dei criteri di valutazione specifici per le informazioni ottenute dallo studio condotto dal Ministero delle infrastrutture e dei trasporti - Magistrato alle acque (2011), relativamente agli scarichi nell'area industriale di Porto Marghera. Ai criteri già citati, si è pertanto aggiunto un criterio specifico per lo scarico annuale rilevato per i diversi inquinanti indagati, assieme a quello relativo all'attualità dello studio corrispondente.

Per il contributo dei sedimenti all'esposizione degli inquinanti, come criterio specifico della matrice è stato considerato il numero di siti di campionamento per la fonte selezionata.

Come visto per la tossicità, anche a seguito dell'identificazione dei criteri relativi all'esposizione è stata condotta una normalizzazione dei dati al fine di ottenere per ognuno un valore normalizzato (NV) compreso tra 0 e 1. In questo caso la metodologia applicata è differente in funzione del tipo di criterio considerato.

Per i dati relativi alla concentrazione di inquinanti nelle matrici, e ai valori ottenuti per gli stessi relativamente alle deposizioni e agli scarichi, la normalizzazione è stata condotta come riportato in precedenza per la tossicità acuta, dividendo ogni dato per il valore massimo del relativo criterio. Per i restanti criteri la normalizzazione è stata condotta mediante l'attribuzione di valori arbitrari, stabiliti in funzione delle caratteristiche prese in considerazione per ogni criterio e sulla base delle informazioni disponibili.

L'attribuzione del valore ha seguito una logica specifica in base alle caratteristiche del criterio considerato, come descritto nei seguenti paragrafi.

Per la rappresentatività del dato, è stata attribuita la massima importanza ai dati ambientali ottenuti da fonti che non specificano il numero di campioni analizzati, una condizione che è stata considerata come critica nel determinare l'affidabilità del dato stesso.

Il valore normalizzato relativo all'attualità dello studio è stato attribuito mediante l'individuazione di un *plateau* massimo oltre il quale le informazioni reperite dallo studio stesso sono state considerate "obsolete". La concentrazione degli inquinanti rilevata da uno studio effettuato in un periodo distante da quello attuale potrebbe non riflettere più le reali condizioni del sito, ciò compromette pertanto il suo contributo nell'identificare le reali condizioni di esposizione per la popolazione. Essendo la mobilità e la persistenza degli inquinanti correlata alla tipologia di matrice considerata, sono stati attribuiti dei livelli di *plateau* differenti in base alle matrici stesse. Per suolo e sedimento la soglia stabilita oltre la quale i dati reperiti sono stati considerati obsoleti è pari a 10 anni; sulla base di ciò tutte le informazioni relative agli inquinanti reperiti da studi effettuati su queste matrici dieci anni fa o più, hanno assunto tramite questo criterio un valore pari a 1 che ne evidenzia l'inadeguatezza. Diversamente, per l'aria e l'acqua sono stati stabiliti *plateaux* rispettivamente pari a 3 e 5 anni, in quanto considerate maggiormente variabili

nel breve periodo. Va evidenziato come la maggior parte degli studi considerati sono risultati obsoleti secondo l'approccio appena riportato per l'attribuzione del valore a questo criterio e pertanto in molti casi vi è stato assegnato il valore massimo.

Relativamente alla completezza spaziale, essendo i dati ottenuti per la caratterizzazione della zona di Porto Marghera non sempre identificativi dell'effettivo SIN, sono stati segnati come critici i dati reperiti da studi effettuati al di fuori della perimetrazione dello stesso, in quanto considerati meno rappresentativi.

La completezza stagionale ha visto attribuire un maggior valore ai dati ambientali reperiti tramite acquisizioni giornaliere, considerati meno identificativi dello stato complessivo di questa matrice, rispetto a dati ottenuti da una media di concentrazioni rappresentative dell'intero anno.

Il numero di stazioni coinvolte per il monitoraggio può influire sulla capacità del dato ottenuto di riflettere le condizioni globali di inquinamento nella matrice; pertanto, è stato attribuito il valore di massima criticità in caso di dati ottenuti da una singola stazione di monitoraggio.

Specificatamente per la matrice sedimenti invece è stata attribuita una criticità differente in funzione del numero di carote analizzate dallo studio e considerate per l'ottenimento dei dati di interesse per questo lavoro. Valori ottenuti dall'analisi di un maggior numero di carote di sedimento, in base alle nostre considerazioni, contribuiscono a rendere il dato maggiormente affidabile e sulla base di questo specifico criterio a ridurre pertanto la criticità degli inquinanti indagati nell'ottica di futuri monitoraggi. È stato pertanto attribuito il valore massimo in caso di un numero ridotto di carote analizzate.

Valori intermedi tra 0 e 1 sono stati attribuiti in caso di situazioni intermedie tra quella migliore possibile (0) e quella critica (1) per ciascun criterio. Sulla base di questo, ove possibile, i pesi sono stati attribuiti seguendo un approccio lineare, come nel caso dell'attualità dello studio. Alternativamente, i pesi sono stati stabiliti con un approccio categorico, stabilendo il valore sulla base di valutazioni relative al caso specifico, come effettuato per la completezza stagionale.

2.5 Determinazione dei pesi e calcolo degli scores

I criteri ponderati, considerati all'interno di una combinazione lineare hanno consentito la definizione di uno *score* per ogni alternativa decisionale. All'interno della stessa combinazione, i criteri possono essere inclusi o meno in funzione dell'obiettivo finale. Ciò, analogamente ad una modifica dei pesi attribuiti, determina la variazione dello *score* che di conseguenza influisce sull'ordinamento finale (*ranking*) degli inquinanti.

In questo studio, a seconda dei criteri considerati, sono stati sviluppati differenti *scores* tramite i quali è possibile ottenere delle evidenze specifiche. La selezione dei criteri di tossicità è stata effettuata per ottenere degli *scores* di pericolosità caratteristici delle matrici ambientali, al fine di essere successivamente combinati con i corrispondenti *scores* di esposizione matrice-dipendenti. Pertanto, per ogni specifica matrice (suolo, aria, acqua e sedimento), sono stati presi in considerazione e ponderati solo quei tipi di tossicità effettivamente pertinenti alla matrice stessa.

2.5.1 Pericolosità

Per ciascun inquinante lo *score* di pericolosità TS, riferito alla singola matrice, è stato calcolato come:

$$TS_i^M = \sum_j (TEV_j^i \cdot W_j^M) \cdot 100 \quad (1)$$

dove i è l'indice dell'inquinante, TEV_j^i è il valore del j -esimo criterio tossicologico equivalente e normalizzato per l'inquinante i , e W_j^M è il peso attribuito al criterio j -esimo specificatamente per la matrice M (adattato da Gregoris et al., 2018). Nel caso in cui il criterio tossicologico TEV_j^i non fosse pertinente alla matrice M , al suo peso W_j^M è stato assegnato valore nullo.

Analogamente, per ciascun inquinante è stato calcolato uno *score* di pericolosità globale GTS, espresso come:

$$GTS_i = \sum_j (TEV_j^i \cdot W_j^{GTS}) \cdot 100 \quad (2)$$

dove i è l'indice dell'inquinante, TEV_j^i è lo stesso j -esimo criterio tossicologico equivalente e normalizzato riportato per il calcolo dei TS, e W_j^{GTS} è il peso attribuito al criterio j -esimo specificatamente per il calcolo del GTS, ovvero generalizzato a prescindere dalla matrice

(adattato da Gregoris et al., 2018). In questo caso tutti i pesi W_j^{GTS} hanno valore non nullo. Gli *scores* GTS ed il *ranking* che ne deriva non sono direttamente funzionali all'obiettivo dello studio, ma permettono di ottenere una visione globale della pericolosità degli inquinanti selezionati, utile ai fini interpretativi.

Quando non nullo (es. per criteri tossicologici non pertinenti alla singola matrice), il peso attribuito ad ogni criterio è stato definito arbitrariamente in un intervallo da 1 a 10, i cui estremi indicano rispettivamente un'importanza marginale o elevata del criterio corrispondente per il successivo calcolo degli *scores*.

In questo scenario, nell'attribuzione dei pesi ai criteri di tossicità, sono stati considerati più importanti degli altri i criteri relativi alla tossicità acuta per entrambe le vie di esposizione, e i limiti di legge nel caso del PM₁₀ e PM_{2.5}, attribuendovi il peso massimo, pari a 10/10. Per i criteri di tossicità riproduttiva e cancerogenicità sono stati stabiliti dei pesi rispettivamente pari a 3/10 e 4/10. Per quanto riguarda infine la tossicità acquatica, è stato stabilito un peso di 1.5/10 per quella acuta e pari a 1/10 per quella cronica.

È importante sottolineare che la scelta di esprimere i pesi su una semplice scala da 1 a 10 è stata fatta al fine di rendere più intuitiva possibile la loro eventuale ridefinizione da parte di esperti del settore o *stakeholders*, che potrebbero utilizzare in futuro il sistema sviluppato in questo lavoro per indagare scenari decisionali differenti e personalizzati.

Tuttavia, per garantire la confrontabilità interna dei risultati, la definizione di tale scala ha comportato la necessità di introdurre un ulteriore passaggio di normalizzazione a posteriori dei pesi, facendo in modo che per ciascuna matrice (o per la tossicità globale), la somma di tutti i pesi risultasse compresa tra 0 e 1. La distribuzione dei pesi normalizzati adottati per il calcolo della pericolosità degli inquinanti per matrice o globale è riportata in Tabella 2.7.

Tabella 2.7 Pesi attribuiti ai criteri legati alla tossicità degli inquinanti, normalizzati per matrice e come tossicità globale.

CRITERIO NORMALIZZATO	SUOLO	ARIA	ACQUA E SEDIMENTI	GLOBALE
AC-o	0.59		0.51	0.25
AC-i		0.37		0.25
Lim PM ¹		0.37		0.25
RT	0.18	0.11	0.15	0.08
CAR	0.24	0.15	0.21	0.10
HAE-AT			0.08	0.04
HAE-CT			0.05	0.03

2.5.2 Esposizione

Analogamente alla pericolosità, per ciascun inquinante è stato calcolato uno specifico *score* di esposizione (ES) matrice-dipendente, espresso come:

$$ES_i^M = \sum_j (NV_j^{i,M} \cdot W_j^M) \quad (3)$$

dove i è l'indice dell'inquinante, NV_j^i è il valore del j -esimo criterio legato all'esposizione nella matrice M per l'inquinante i , e W_j^M è il peso attribuito al criterio j -esimo specificatamente per la matrice M (adattato da Gregoris et al., 2018). Nel caso in cui il criterio tossicologico TEV_j^i non fosse pertinente alla matrice M , al suo peso W_j^M è stato assegnato valore nullo. Come per la pericolosità, quando non nullo, il peso attribuito ad ogni criterio di esposizione è stato definito arbitrariamente in un intervallo da 1 a 10, rispettivamente corrispondenti ad importanza marginale o elevata.

In tutte le matrici, il peso pari a 10/10 (valore massimo), è stato attribuito alla concentrazione rilevata, mentre all'attualità dello studio è stato assegnato un peso pari a 3/10. Criteri relativi alle deposizioni atmosferiche per la matrice aria e agli scarichi idrici dell'area industriale per la matrice acqua, sono stati utilizzati in reciproca alternativa, quando non disponibili i livelli di concentrazione, attribuendovi il peso di 8/10. I pesi per

¹ Limiti di legge PM₁₀ e PM_{2.5}.

i restanti criteri sono stati assegnati sulla base di considerazioni specifiche per la matrice stessa, il tipo di criterio interessato e il dataset a disposizione.

La normalizzazione dei pesi, inizialmente condotta in maniera analoga a quanto fatto per la tossicità, si è tuttavia rivelata inappropriata nel caso dei criteri di esposizione relativi ad alcune matrici ambientali, influenzando in modo considerevole sul *ranking* finale. Nello specifico, come riportato, i dati relativi alle misure in aria ambiente e alle deposizioni atmosferiche sono stati considerati in qualità di criteri reciprocamente alternativi. Da un punto di vista computazionale, l'applicazione delle alternative è stata inizialmente gestita normalizzando i pesi dei criteri in tutte le matrici per il numero di criteri stessi che vi contribuiscono rispettivamente. Questa forzatura, tuttavia, a prescindere dai livelli di prestazione, ha prodotto una sottovalutazione degli *scores* di esposizione degli inquinanti propri della matrice aria, in quanto determinati dalla sommatoria di un numero di criteri influenti minore rispetto al numero di criteri totali normalizzati.

Tale sbilanciamento è rappresentato in Figura 2.5, in cui si può osservare il valore del peso totale di ogni matrice derivato dalla sommatoria dei pesi normalizzati in considerazione di un solo set di criteri alternativi. Com'è evidente, il peso risulta decisamente inferiore per l'acqua e per l'aria, che presentano un valore quasi dimezzato. Ciò comporta una ridotta capacità per queste matrici di influenzare lo *score* finale, e di conseguenza la sottovalutazione degli *scores* di esposizione degli inquinanti strettamente associati a tali matrici.

I valori di esposizione, infatti, inevitabilmente si riflettono sullo *score* di criticità delle matrici che è risultato effettivamente basso per la matrice aria. Seppur meno evidente, anche la matrice acqua ha presentato un'influenza

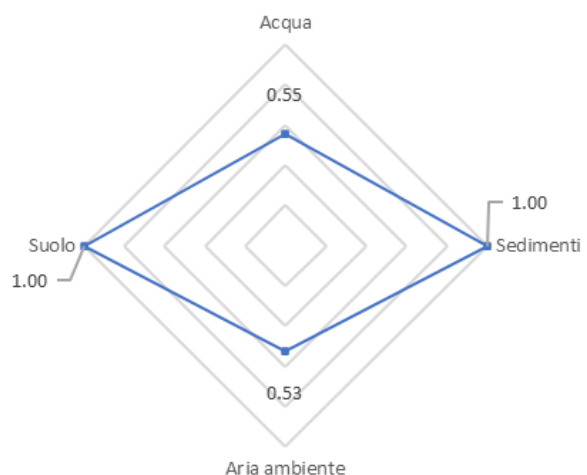


Figura 2.5 Confronto tra i valori derivati dalla sommatoria dei pesi normalizzati prima della correzione, per i criteri attribuiti alle matrici, in considerazione dei soli criteri relativi all'aria ambiente per la matrice aria e della concentrazione per la matrice acqua.

generalmente limitata (Figura 2.5). Anche in questo caso, infatti, la considerazione dei criteri alternativi relativi ai dati sugli scarichi industriali e sulla concentrazione rilevata da misure in matrice, a fronte di una normalizzazione condotta per il numero di criteri

totali, ha indotto un generalizzato abbassamento degli *scores* di esposizione e conseguentemente di quelli di criticità.

A seguito di questa evidenza, si è optato per condurre una normalizzazione dei pesi separata per le tipologie di criteri alternativi, ciò al fine di considerare in essa il numero di criteri influenti sullo *score* e non il numero di criteri totali stabiliti per matrice. I valori dei pesi così normalizzati sono riportati in Tabella 2.8.

Tabella 2.8 Pesi normalizzati attribuiti ai criteri legati all'esposizione degli inquinanti nelle diverse matrici a seguito della correzione del metodo per i criteri reciprocamente alternativi.

SUOLO		ARIA		ACQUA		SEDIMENTI	
Criterio	Peso	Criterio	Peso aria	Criterio	Peso	Criterio	Peso
Concentrazione	0.59	Concentrazione in aria ambiente	0.50	Concentrazione	0.63	Concentrazione	0.56
Attualità	0.18	Deposizioni	0.44	Scarico	0.50	Attualità	0.17
Rappresentatività	0.12	Attualità aria ambiente	0.15	Attualità concentrazione	0.19	Completezza stagionale	0.06
Completezza spaziale	0.12	Attualità deposizioni	0.17	Attualità Scarico	0.31	Numero carote di sedimento	0.11
		Completezza stagionale aria ambiente	0.25	Rappresentatività dei dati	0.09	Completezza spaziale	0.11
		Completezza stagionale deposizioni	0.28	Completezza spaziale	0.09		
		N° stazioni aria ambiente	0.05				
		N° stazioni deposizioni	0.06				
		Completezza spaziale aria ambiente	0.05				
		Completezza spaziale deposizioni	0.06				

Come riportato per la pericolosità, ciascuno dei pesi assegnati determina la capacità di un criterio di influenzare il *ranking* finale degli inquinanti, in questo caso relativo all'esposizione. Analogamente, la modifica dei pesi può essere applicata per rispondere alla definizione di un diverso scenario decisionale.

2.5.3 Criticità

Avendo a disposizione per ogni i-esimo inquinante e matrice M, valori di *score* sia per la pericolosità che per l'esposizione, è stato possibile combinarli per ottenere uno *score* di criticità complessiva CS, calcolato come:

$$CS_i^M = TS_i^M \cdot ES_i^M \quad (4)$$

Per ogni inquinante, la sommatoria degli *scores* di criticità delle quattro matrici ha consentito infine il calcolo di uno *score* di criticità totale (GCS):

$$GCS_i = \sum_M CS_i^M \quad (5)$$

La comparazione relativa degli inquinanti sulla base della criticità totale ha consentito quindi di stabilire un ordine di priorità corrispondente per la pianificazione delle future campagne di monitoraggio integrativo, in funzione della tossicità caratteristica, dell'esposizione derivata dalle matrici ambientali, e sulla base dei criteri e pesi assegnati che riflettono determinati scenari decisionali.

Al fine di sviluppare ulteriori valutazioni, è stato inoltre calcolato il contributo percentuale di ogni matrice MC% nel determinare lo *score* di criticità totale relativo. Ciò consente di risalire a quali matrici risultano essere maggiormente impattanti sullo *score* di criticità per ogni inquinante o classe di inquinanti e di conseguenza il loro contributo nel posizionamento all'interno del *ranking*:

$$MC_i^M\% = \frac{CS_i^M}{GCS_i} \cdot 100 \quad (6)$$

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

La principale problematica riscontrata a seguito del confronto dei dati reperiti è la grande eterogeneità temporale e metodologica tra gli studi consultati. La matrice aria è la più completa e confrontabile grazie al monitoraggio in continuo effettuato per molti inquinanti dall'ARPAV. Va inoltre precisato che in relazione ai decreti precedentemente citati, dai documenti reperiti non è stato possibile ottenere informazioni su alcune classi di inquinanti considerate di interesse.

Il valore sintetico degli *scores* ottenuti rappresenta il punteggio di prestazioni di ogni inquinante o classe di inquinanti in termini di tossicità e grado di esposizione. Esso consente il confronto e la definizione di un *ranking*, eventualmente aggiornabile in funzione scenari di priorità alternativi. La classificazione condotta sulla base della pericolosità, dell'esposizione per matrice e della criticità totale, fornisce delle evidenze discusse in questo capitolo, oltre a costituire la base per definire gli inquinanti di prioritario interesse sulla base del dataset considerato in questo lavoro.

3.1 Analisi degli scores di pericolosità totale

Analizzando gli *scores* di pericolosità totale (GTS) rappresentati in Figura 3.1, risulta evidente il maggior punteggio ottenuto dalla TCDD. Nonostante dalle fonti consultate non fossero disponibili informazioni sulla tossicità acuta per inalazione (AT-i), questo presenta un valore di LD₅₀ riferito alla via orale di esposizione (AT-o) nettamente superiore agli altri inquinanti, pari a 0.02 mg Kg⁻¹. I valori di LD₅₀ più prossimi a quello appena riportato per TCDD sono di due ordini di grandezza superiori, pari a 1 mg Kg⁻¹ per il TCDF e a 9.2 mg Kg⁻¹ per il Hg. Tale differenza è particolarmente evidente in Figura 3.1, lo *score* corrispondente al contributo fornito dal AT-o è infatti appena visibile per i furani e non visibile per il Hg, a fronte di un contributo al punteggio di *score* della TCDD per la maggior parte riconducibile all'AT-o.

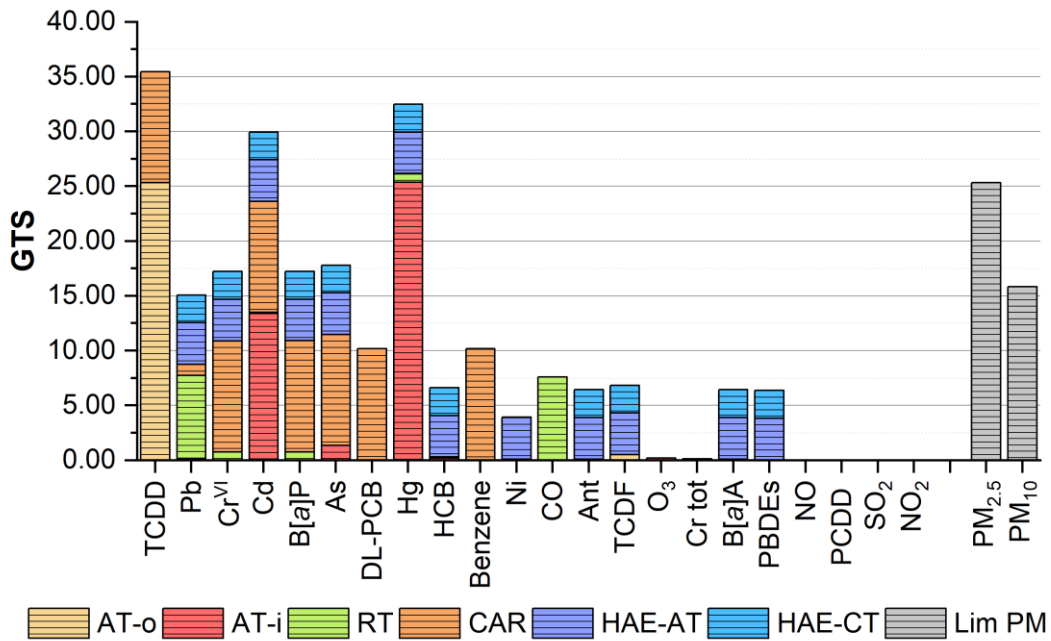


Figura 3.1. *Scores* di pericolosità totale (GTS) ottenuti dall'applicazione dell'MCA per gli inquinanti e le classi di inquinanti indagate in questo studio.

La TCDD è assegnata dalla IARC al gruppo 1 di cancerogenicità, relativo ai composti dal noto potere cancerogeno per l'uomo, a cui in fase di normalizzazione dei valori è stato attribuito il massimo valore di tossicità equivalente, una scelta che ha impattato in modo determinante sul risultato finale dello *score*.

All'interno della classifica, spicca inoltre il Hg, caratterizzato da un punteggio relativamente elevato. Nonostante il valore di LD₅₀ del Hg sia sensibilmente superiore a quello relativo della TCDD, l'AT-o del Hg rimane tra i più elevati del dataset. Questo elemento è inoltre caratterizzato da un'elevata tossicità relativa ad un'esposizione per inalazione. Esplorando il valore di LC₅₀ per i vari inquinanti e classi, si può osservare infatti, come il valore attribuito al Hg (0.027 mg L⁻¹) sia il più basso. A conferma della nota tossicità di questo metallo, il Hg è inoltre inserito dalla IARC nel gruppo 1B, tra i presunti tossici per la riproduzione umana.

Anche il Cd si distingue per il suo *score* elevato all'interno del set analizzato, rappresentando il terzo inquinante in ordine di pericolosità. Il Cd è inserito nel gruppo 1 di cancerogenicità dalla IARC, e analogamente al Hg presenta un'elevata tossicità acuta derivata sia da un'esposizione orale che inalatoria. Entrambi i metalli, presentano infine

una spiccata pericolosità ambientale, presentandosi all'interno del primo gruppo UNECE sia per la tossicità acquatica cronica che per quella acquatica acuta.

Analizzando lo *score* del PM_{2.5}, si può notare come anch'esso sia caratterizzato da un'elevata pericolosità, attestandosi tra i primi inquinanti nella relativa classifica. Va tuttavia ricordato come per questo specifico caso e analogamente per il PM₁₀, la normalizzazione sia stata condotta in maniera differente e separata rispetto al restante dataset. La considerazione dei limiti di legge per la qualità dell'aria in qualità di valori tossicologici per queste classi di inquinanti, infatti, ha comportato per il PM_{2.5} l'acquisizione del valore di massima criticità in fase di normalizzazione, in quanto caratterizzato dal valore limite più basso. Ciò è inevitabilmente legato all'elevato *score* ottenuto dalla frazione respirabile di particolato atmosferico. Gli *scores* relativi al particolato atmosferico, non essendo stati determinati tramite dei veri e propri criteri tossicologici sono stati riportati a parte nella Figura 3.1.

È in ogni caso evidente come l'attribuzione del massimo peso relativo alla tossicità acuta (inalatoria e orale) e ai limiti di legge annuali, in questo scenario abbia privilegiato il raggiungimento di *scores* di pericolosità elevati per gli inquinanti o classi caratterizzati da valori elevati in questi criteri. Diversamente, inquinanti o classi aventi bassi valori nei criteri appena citati, ma elevati per tossicità ambientale, riproduttiva o cancerogenicità, sono risultati meno emergenti nel *ranking*, in quanto performanti in criteri meno influenti nella definizione dello *score* finale.

3.2 Analisi di sensitività per gli scores di pericolosità

Allo scopo di esplorare la dipendenza dei risultati ottenuti nei TS delle matrici rispetto alla variazione degli schemi di ponderazione, è stata effettuata un'analisi di sensitività utilizzando un nuovo file. xlxs per i calcoli.

Come già precedentemente accennato, i fattori di ponderazione possono essere modificati per riflettere la priorità variabile dei criteri sulla base del giudizio dei decisori. Adattando la procedura utilizzata da He et al. (2019), i valori degli *scores* di pericolosità TS sono stati ricalcolati per ogni matrice impostando per ciascun criterio tre scenari di ponderazione:

- attribuzione di un peso massimo (unitario) al criterio in esame, portando a zero quelli degli altri criteri;

- attribuzione di un peso minimo (nullo) al criterio in esame, ripartendo equamente il peso degli altri criteri;
- attribuzione di un peso equamente ripartito per tutti i criteri.

In generale, va evidenziato che i criteri non sono completamente indipendenti tra loro: per effetto della normalizzazione a somma unitaria dei pesi, contestualmente all'attribuzione di un peso per un criterio specifico, tutti gli altri vengono ribilanciati di conseguenza. Ne consegue che questa strategia di analisi di sensitività, pur essendo focalizzata su un criterio alla volta, ha delle limitazioni poiché non consente né di isolare completamente né di valutare in modo specifico le sinergie tra criteri (He et al., 2019).

Limitatamente al criterio relativo ai limiti di legge, introdotto per la valutazione di pericolosità del PM₁₀ e del PM_{2.5}, l'analisi di sensitività non è stata effettuata. L'applicazione di quest'ultima per tale criterio avrebbe infatti apportato delle variazioni di *score* unicamente al particolato atmosferico, risultando di scarso interesse per gli scopi di questo lavoro.

Nelle pagine seguenti sono riportati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi di sensitività per gli *scores* di pericolosità, e le evidenze riscontrate. Tutti i risultati non discussi direttamente in questa sezione perché di limitato interesse sono comunque riportati in appendice 2. Nelle figure utilizzate per rappresentare i risultati, i limiti superiori e inferiori di ciascuna barra rappresentano l'intervallo massimo di *score* prodotto dagli estremi di ponderazione del criterio in esame, dove il segno della correlazione tra *score* e peso è indicato dalla sfumatura di colore della barra, nello specifico:

- la sfumatura da chiaro a scuro verso l'alto indica correlazione positiva, ovvero alla massima importanza del criterio (peso 1) corrisponde il massimo *score* (limite superiore della barra), e viceversa;
- la sfumatura da scuro a chiaro verso l'alto indica correlazione negativa, ovvero alla massima importanza del criterio (peso 1) corrisponde il minimo *score* (limite inferiore della barra), e viceversa.

Il terzo scenario di ponderazione, corrispondente all'attribuzione di un peso equamente ripartito per tutti i criteri, è marcato dal rombo di ogni barra, in cui la direzione della metà nera indica complementariamente il segno della correlazione di cui sopra (verso l'alto =

correlazione positiva, verso il basso = correlazione negativa). Per facilitare la comparazione dei risultati, i valori di *score* nei grafici sono espressi su scala logaritmica. Nel caso di valori di *score* particolarmente bassi e prossimi a 0, è stato assegnato il valore minimo pari a $1 \cdot 10^{-5}$ allo scopo di visualizzare la variazione nonostante il tipo di scala utilizzata.

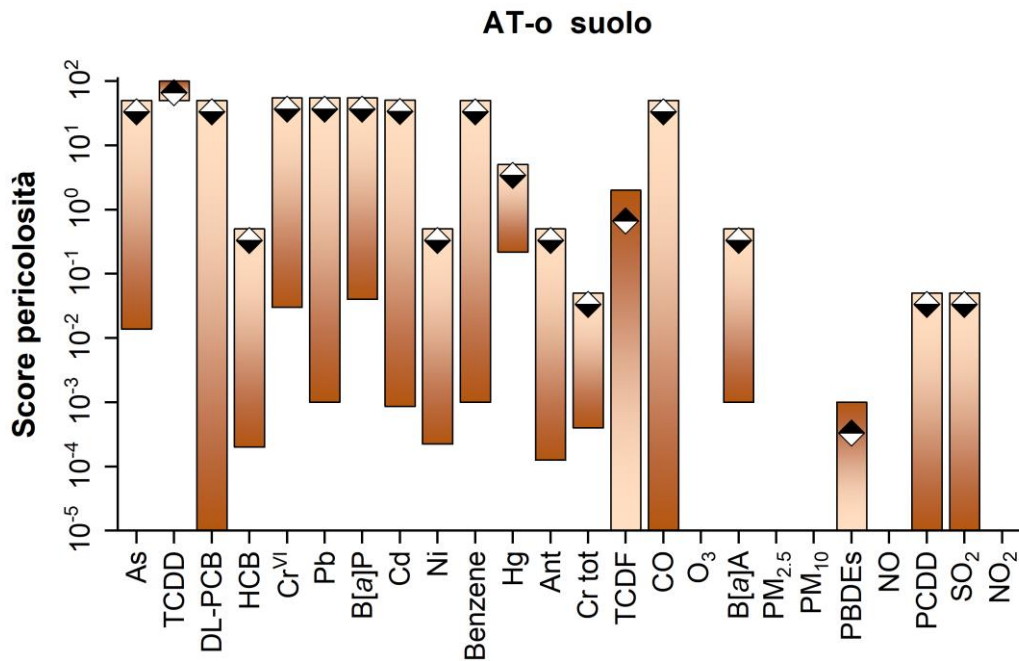


Figura 3.2 Variazione degli *scores* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice suolo (TS_s) ottenuta dalla variazione di peso del criterio AT-o per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

Considerando una variazione del peso relativo al criterio di tossicità acuta orale nella matrice suolo, dalla Figura 3.2 si può notare come lo *score* di pericolosità non vari allo stesso modo per tutti gli inquinanti o classi di inquinanti.

TCDD, TCDF e PBDE mostrano un aumento di *score* all'aumentare del peso attribuito ad AT-o. Tutti gli altri inquinanti e classi mostrano invece una diminuzione dello *score* correlata all'incremento del peso. Lo *score* di TCDD, ad esempio, pur variando in modo molto limitato rispetto ad altri, passa da un valore di 50 con peso 0, a 67 nel caso di equa ponderazione, fino a 100 con peso 1. As invece mostra un andamento opposto, variando lo *score* da 50 in caso di peso 0, a 33 in caso di equa ponderazione dei criteri, raggiungendo il valore di 0.01 con peso massimo, seguendo pertanto un andamento decrescente. L'aumento del peso per questo criterio porta, come detto, ad una contemporanea riduzione del peso degli altri criteri di tossicità. Conseguentemente, inquinanti con elevate

performance negli altri criteri di pericolosità considerati per la matrice suolo, ma basse in AT-o, vedono lo *score* di pericolosità scendere progressivamente all'aumentare del peso attribuito per questo criterio. Viceversa, lo *score* di pericolosità aumenta per gli inquinanti e classi di inquinanti caratterizzati da elevate *performance* in questo criterio in assoluto e/o relativamente gli altri criteri, per la matrice suolo. Nel caso del criterio AT-o, la maggior parte degli inquinanti vede lo *score* di pericolo scendere a valori molto bassi (eventualmente nulli) nel caso di attribuzione del peso massimo per il criterio di pericolosità AT-o. Questi andamenti, da un lato riflettono la scarsa rilevanza della tossicità orale per la maggior parte degli inquinanti, dall'altro evidenziano che maggiore è l'importanza attribuita alla tossicità orale, più aumenta lo *score* di pericolosità di TCDD, TCDF e PBDE. A riprova degli effetti osservati, TCDD e TCDF risultano i più performanti in assoluto nel criterio AT-o. I PBDE, nonostante non siano caratterizzati da elevate *performance* per AT-o rispetto, ad esempio al Hg, risultano ancor meno performanti negli altri criteri considerati per la pericolosità della matrice. Ne deriva che, pur rimanendo molto basso, lo *score* di quest'ultima classe di inquinanti tenda ad aumentare se si attribuisce maggior importanza al criterio AT-o rispetto agli altri. Il Hg è invece maggiormente performante nei criteri di tossicità riproduttiva e cancerogenicità, di conseguenza si può osservare un abbassamento del valore di *score* all'aumentare del peso attribuito ad AT-o, seppur rimanga comunque mediamente più elevato rispetto ai PBDE.

Un altro effetto interessante dell'analisi di sensitività è dato dalla lunghezza delle barre. Considerando gli inquinanti più performanti dal punto di vista del criterio AT-o, in figura si nota infatti che la TCDD presenta una barra molto corta, mentre quelle del TCDF e dei PBDE sono più lunghe. Pur tenendo a mente che su scala logaritmica la lunghezza delle barre non riflette un legame lineare tra peso e *score*, in generale la condizione in cui un inquinante presenta la barra molto corta indica che la *performance* di tale inquinante è poco influenzata dalle variazioni di ponderazione del criterio in esame. Applicato al caso della TCDD, questa osservazione indica che la pericolosità relativa di tale inquinante è elevata per effetto della sua tossicità orale, ma che rimarrebbe comunque elevata anche se tale criterio non venisse considerato. Nello specifico questo è dovuto alla pericolosità elevata della TCDD anche rispetto al criterio di cancerogenicità. Viceversa, la pericolosità relativa di TCDF e PBDE è elevata per effetto della loro tossicità orale, ma cala drasticamente se si esclude questo criterio non essendo gli altri tipi di tossicità particolarmente rilevanti.

Infine, la posizione assoluta delle barre, verso *scores* più o meno elevati, indica quando gli inquinanti corrispondenti siano da considerarsi rispettivamente più o meno pericolosi in senso relativo.

La discussione ai paragrafi precedenti evidenzia l'utilità dell'analisi di sensitività, e della sua visualizzazione grafica, nel prevedere gli effetti sulle *performance* degli inquinanti al variare degli scenari decisionali, che si traducono in una diversa ponderazione dei criteri. Nel caso della TCDD, l'analisi di sensitività suggerisce che verosimilmente tale inquinante nei suoli può essere identificato come critico e quindi prioritario nella pianificazione di una campagna di monitoraggio, a prescindere dal tipo di esposizione (acuta o cronica) di una popolazione.

La variazione del peso del criterio AT-o induce in diversi casi un'analogia variazione degli *scores* per la matrice acqua. Se confrontati con la precedente matrice si possono osservare delle similitudini nella distribuzione degli andamenti tra inquinanti (Figura 3.3).

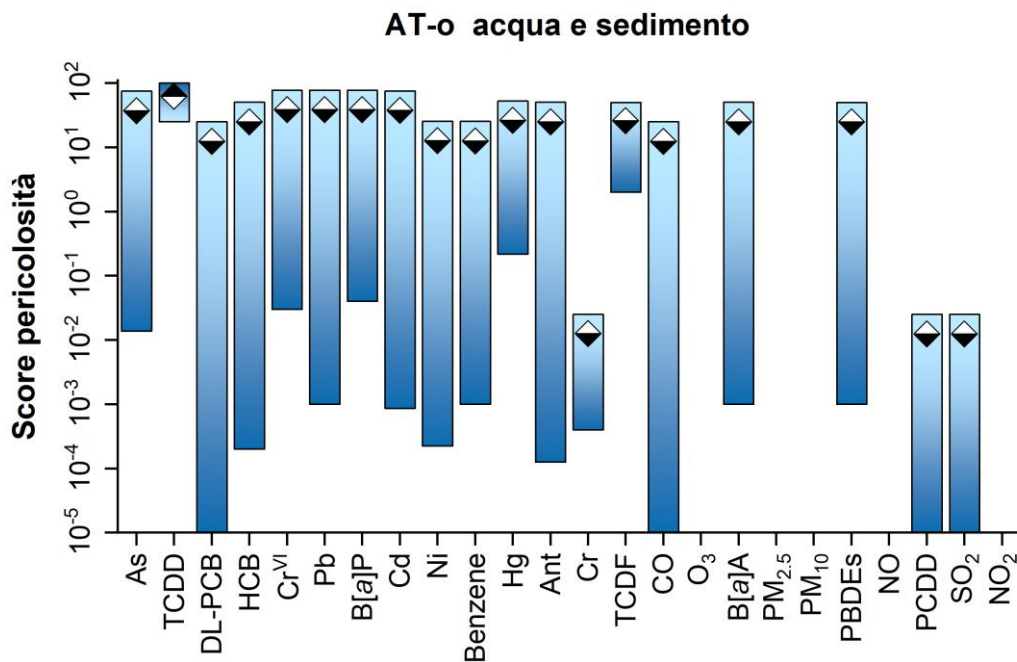


Figura 3.3 Variazione degli *scores* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per le matrici acqua e sedimento (TS_w , TS_{sed}) ottenuta dalla variazione del peso del criterio AT-o per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

Gli inquinanti e le classi che all'aumentare del peso del criterio scendono al valore minimo di *score* sono sostanzialmente gli stessi, fatta eccezione per i PBDE che tuttavia, diversamente dal caso precedente, mostrano un rapporto inversamente proporzionale tra variazione di *score* e peso di AT-o. In questa matrice, infatti, sono anche considerati i criteri relativi alla pericolosità ambientale degli inquinanti, criteri nei quali i PBDE sono dimostrati molto più performanti rispetto alla tossicità acuta. Conseguentemente, lo *score* di pericolosità di questi composti è risultato più elevato ma un'attribuzione di peso maggiore ad AT-o a scapito del corrispondente in HAE-AT e HAE-CT ha indotto un abbassamento dello *score* per i PBDE. Analogamente, lo *score* di pericolosità dei TCDF in questa matrice tende a diminuire all'aumentare dell'importanza attribuita ad AT-o, data la maggiore *performance* ottenuta nei criteri di pericolosità ambientale. Com'è osservabile, nella matrice acqua l'unico inquinante a presentare una tendenza di *score* direttamente proporzionale al peso attribuito ad AT-o è la TCDD, caratterizzata infatti dalla *performance* in assoluto più elevata dell'intero dataset per il criterio in questione.

In riferimento alla variazione del peso relativo al criterio di cancerogenicità (CAR) per la matrice aria (Figura 3.4), si può notare un comportamento molto più diversificato degli *scores*.

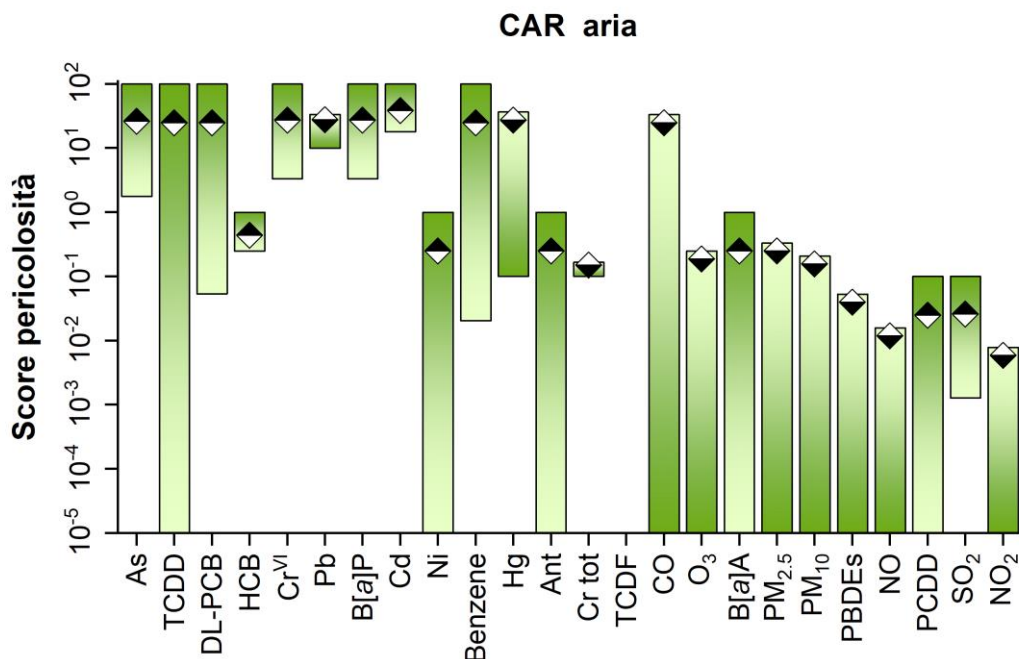


Figura 3.4 Variazione degli *scores* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice aria (TS_a) ottenuta dalla variazione del peso del criterio CAR per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

I criteri influenti per la determinazione della pericolosità degli inquinanti in questa matrice sono la tossicità acuta inalatoria, la tossicità riproduttiva e la cancerogenicità. All'aumentare del peso attribuito alla cancerogenicità si può notare un aumento dello *score* per tutti gli inquinanti inseriti all'interno della categoria 1 nella lista di classificazione IARC e pertanto altamente performanti in questo criterio, anche a seguito della normalizzazione dei dati. Pb, Hg e diversi inquinanti atmosferici mostrano invece un abbassamento degli *scores* all'aumentare del peso attribuito al criterio CAR, indicando una maggiore *performance* negli altri criteri di pericolosità considerati. Per alcuni inquinanti è stato evidenziato un abbassamento del valore di *score* fino al minimo, indicando una bassissima *performance* in CAR. Differentemente, per le diossine, l'antracene e Ni si può osservare come l'abbassamento fino al valore di *score* minimo, corrisponda all'attribuzione del peso 0 alla cancerogenicità. Ciò indica che lo *score* relativo è altamente dipendente da questo specifico criterio. Prendendo in esame la TCDD, ad esempio, pur essendo nelle altre matrici influenzata principalmente da AT-o, nel caso dell'aria questo criterio non è stato preso in considerazione. Non sono stati reperiti dati circa la tossicità inalatoria e riproduttiva di questo composto, conseguentemente la sua *performance* nei criteri corrispondenti è risultata pari a 0. Portando a 0 il peso dell'unico criterio influente per TCDD in questa matrice, cioè CAR, ne deriva un azzeramento totale dello *score* di pericolosità relativo.

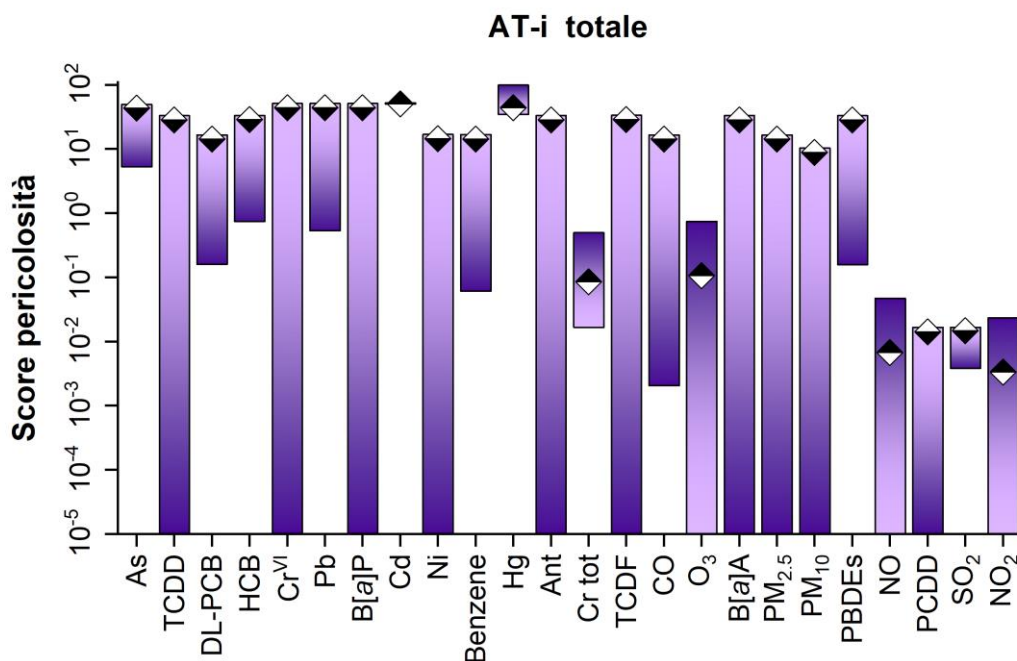


Figura 3.5 Variazione degli *scores* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio AT-i per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

Nella determinazione dello *score* di tossicità totale, come detto, sono stati tenuti in considerazione tutti criteri di tossicità. In Figura 3.5 è possibile osservare che l'influenza della variazione del peso di AT-i si riflette sugli *scores* sotto diversi aspetti:

il Cd mostra uno *score* pressoché costante a prescindere dal peso attribuito ad AT-i, passando da 50.16 in caso di peso minimo a 50.94 in caso di peso massimo, ciò indica una compensazione da parte degli altri criteri che tendono ad incrementare il punteggio nel caso in cui il peso di AT-i diminuisca e viceversa, come discusso inizialmente per il caso della TCDD nella matrice suolo.

Hg e Cr tot, O₃ e gli NO_x mostrano invece un aumento dello *score* all'aumentare del peso di AT-i. Come detto in precedenza, Hg è l'inquinante caratterizzato dalla più elevata tossicità inalatoria nell'intero dataset; pertanto, l'attribuzione del peso massimo a questo criterio tende a massimizzare lo *score* di pericolo totale, a meno che l'abbassamento del peso negli altri criteri non influisca in maniera analoga o superiore nell'abbassamento dello *score* stesso. Il Cr totale, pur non essendo particolarmente performante in termini di tossicità inalatoria rispetto ad altri inquinanti e classi, presenta una *performance* ancora minore negli altri criteri di tossicità. Come in casi analoghi visti in precedenza si è pertanto osservato un aumento dello *score* relativo.

Complessivamente, la maggior parte degli inquinanti e classi mostra un andamento decrescente dello *score* all'aumentare del peso per AT-i, a indicare come la sommatoria delle *performance* ottenute negli altri criteri a seguito della ponderazione generi un punteggio di pericolo totale maggiore rispetto a quanto fatto da AT-i singolarmente, seppur con peso massimizzato. È il caso, ad esempio, dell'As che, caratterizzato da una bassa *performance* in AT-i (pari a 0.05) ma più elevata per cancerogenicità e i criteri di pericolosità ambientale (pari a 1) vede uno *score* diminuire da 50 con peso 0 in AT-i a 5.29 con peso 1 in AT-i (e conseguentemente 0 nei restanti).

Delle evidenze analoghe sono risultate dall'analisi effettuate sugli altri criteri i cui risultati sono riportati in appendice 2.

L'analisi di sensitività dimostra una significativa influenza dei pesi nella definizione dei TS di matrice e nel GTS, e conseguentemente nel *ranking* degli inquinanti e delle classi sulla base dei criteri di pericolosità.

Gli inquinanti mostrano delle variazioni di *score* non sempre direzionate verso un aumento o una diminuzione dello stesso, ma diversificate a seconda delle caratteristiche tossicologiche dell'inquinante. La variazione dei pesi ad uno dei due estremi, infatti, a seconda delle *performance* degli inquinanti e delle classi di inquinanti rispetto al criterio per il quale è stato variato il peso, può indurre un incremento nel valore degli *scores* rispettivi, o in diversi casi, una riduzione fino ad un valore molto basso e prossimo allo 0.

La già citata interdipendenza tra i criteri può inoltre indurre il manifestarsi di fenomeni di compensazione tra i criteri nella definizione dello *score*. Per diversi inquinanti è stato infatti osservato come a prescindere dalla variazione del peso per un criterio specifico, lo *score* variasse molto poco o restasse pressoché inalterato. Questa stabilità è dovuta alla *performance* dell'inquinante rispetto agli altri criteri influenti nello *score*. Questi possono essere in grado di compensare il punteggio fornito da un criterio per il quale è stato incrementato o diminuito il peso, essendo l'influenza di tutti gli altri criteri inversamente proporzionale a quest'ultimo. Al contrario, inquinanti per i quali lo *score* risulta principalmente determinato da un criterio specifico, sono risultati molto più variabili in funzione della variazione degli schemi di ponderazione.

Si è notato poi come la riduzione a 0 dei pesi per i criteri AT-o e AT-i tenda a generare dei TS con valori molto più simili, essendo questi gli unici criteri quantitativi e pertanto in grado di portare un contributo di *score* molto più diversificato, sulla base del valore LD₅₀

e LC₅₀ attribuito. L'azzeramento del peso dei criteri in questione potrebbe pertanto rendere più difficile determinare una classifica e di conseguenza la priorità degli inquinanti.

Sulla base di quanto riscontrato dall'analisi di sensitività effettuata sui pesi dei criteri di pericolosità, si può infine riconoscere come l'importanza attribuita ai criteri di valutazione da parte del decisore possa influenzare la potenziale selezione degli inquinanti di prioritario interesse. I valori del GTS, infatti, sono calcolati sulla base dei TS di matrice, a loro volta legati alle *performance* dimostrate dagli inquinanti nei criteri designati e al relativo peso attribuito. Nel presente studio è stata attribuita, come detto, massima importanza ai criteri di tossicità acuta (e ai limiti di legge limitatamente per PM₁₀ e PM_{2.5}). L'analisi di sensitività condotta suggerisce, pertanto, che una variazione apportata dal decisore sull'importanza, in termini di peso, dei criteri di pericolosità, a favore, ad esempio, della cancerogenicità o dei criteri relativi alla pericolosità ambientale, potrebbe portare a una diversa classificazione di criticità totale e, conseguentemente, all'identificazione di un set diverso di inquinanti prioritari sui quali programmare le future campagne di monitoraggio. Questa adattabilità costituisce a nostro avviso un elemento di forza del sistema di MCA sviluppato in questo lavoro, perché, pur nei limiti dei suoi assunti di base, ne aumenta la fruibilità per scopi, decisori e scenari differenti.

3.3 Analisi degli scores di esposizione

In riferimento agli *scores* di esposizione ottenuti per le varie matrici ambientali, va innanzitutto evidenziato, come già riportato in precedenza, che il valore massimo di peso relativo è stato attribuito al criterio di concentrazione rilevata. Ne consegue che questo per tutte le matrici, sia particolarmente influente nel determinare il punteggio finale.

3.3.1 Suoli

Nel caso specifico del suolo, dalla Figura 3.6 si distingue l'esposizione a diversi metalli. Lo *score* relativo all'esposizione da Pb è evidentemente il maggiore, riportando un punteggio quasi doppio rispetto a quello ottenuto per il Ni, elemento immediatamente successivo nel *ranking*. A supporto di questo risultato, il Pb è caratterizzato da un'elevata concentrazione nella matrice, dato ottenuto dallo studio condotto da Scazzola et al. (2004). Lo studio in questione ha visto il prelievo dei campioni nel 1998, ben oltre il

plateau di 10 anni stabilito in questo lavoro di tesi come soglia di obsolescenza dei dati per il suolo. Ciò ha implicato per il Pb l'attribuzione del massimo valore di criticità all'interno del criterio di valutazione relativo all'attualità dei dati, che ha pertanto contribuito all'incremento dello *score* di esposizione per questo elemento.

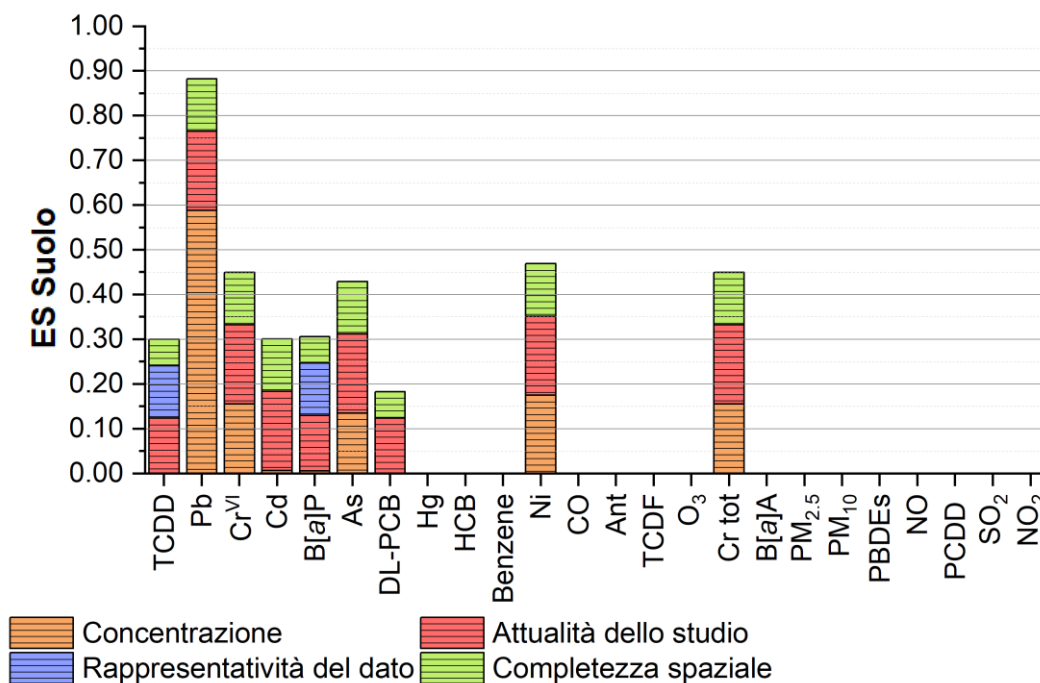


Figura 3.6 *Scores* di esposizione (ES) per la matrice suolo ottenuti dall'applicazione dell'MCA per gli inquinanti e le classi di inquinanti indagate in questo studio.

Ai fini di una valutazione oggettiva, risulta in ogni caso rilevante riportare come il valore di concentrazione considerato per Pb nell'MCA, pari a 87 mg Kg⁻¹, sia stato ottenuto dalla sommatoria della deviazione standard al valore medio di concentrazione e come il valore riportato originariamente dallo studio di Scazzola et al. (2004), fosse di 53 ± 34 mg Kg⁻¹. D'altra parte, l'applicazione generalizzata di questa procedura per l'omogenizzazione dei dati di concentrazione, dovrebbe riflettersi positivamente nell'attendibilità della classifica finale. In considerazione di quanto appena riportato, l'esposizione al Pb, come a diversi altri elementi, potrebbe essere ampiamente sovrastimata nel suo valore assoluto. Ciò nonostante, l'applicazione di questa metodologia di omogenizzazione o di metodologie analoghe all'intero dataset, dovrebbe rendere meno influente questo fattore rispetto alla definizione del rapporto di priorità tra gli inquinanti e le classi di inquinanti, che è lo scopo reale di applicazione del sistema sviluppato in questo lavoro di tesi.

I campioni reperiti da Scazzola et al. (2004), sono rappresentativi dei suoli situati nell'intorno del sito industriale di Porto Marghera, ad alcuni chilometri di distanza

dall'effettivo SIN. In considerazione di ciò, nel criterio relativo alla completezza spaziale, tanto per Pb e Ni, quanto per gli altri metalli indagati nello studio in questione e considerati per la nostra analisi, è stato attribuito il valore di massima criticità. Ciò è stato stabilito nella consapevolezza della minore rappresentatività del dato reperito nei confronti della contaminazione della matrice interna al perimetro del SIN. Anche questo criterio ha pertanto contribuito alla definizione del risultato finale nello *score*, privilegiando un incremento del punteggio per quegli inquinanti che tramite le future campagne di monitoraggio necessiteranno di indagini mirate all'ottenimento di dati pertinenti.

Analizzando gli *scores*, risulta evidente come il punteggio legato all'esposizione da Cr tot e Cr^{VI} sia equivalente, questo poiché come già precedentemente riportato, non è stato possibile ottenere dati relativi all'esposizione specifica da Cr^{VI} e sono state pertanto considerate le sole informazioni di concentrazione estratte per il Cr totale. Inevitabilmente, in questo caso si determina una sovrastima all'esposizione da Cr^{VI}, tradotta in uno *score* particolarmente elevato.

I dati forniti da ARPAV (2019), relativamente alla concentrazione di diossine, PCB e IPA nei suoli del Veneto hanno consentito per questi composti il reperimento di informazioni circa la contaminazione dei suoli nei pressi del sito industriale di Porto Marghera. Lo *score* di esposizione nel suolo che caratterizza i microinquinanti organici è generalmente inferiore rispetto a quello dei metalli. Questo è dovuto alla concentrazione sensibilmente inferiore rilevata all'interno della matrice, ma anche alla maggiore attualità dei dati reperiti. Aspetto critico è invece legato alla rappresentatività dei dati, dallo studio in questione, infatti, non sono risultate disponibili informazioni inerenti al numero preciso di campioni reperiti nell'area di Porto Marghera per l'analisi di diossine e IPA. Nel criterio corrispondente è pertanto stato attribuito il valore di massima criticità, fattore che ha contribuito ad evidenziare l'importanza all'interno dello *score* di esposizione.

Per diversi inquinanti, non sono state reperite informazioni relative all'esposizione per la matrice suolo e si presentano pertanto privi di *score* (Figura 3.6). La mancanza di queste informazioni è conseguenza dell'oggettiva difficoltà riscontrata in fase di ricognizione dei dati ambientali nel reperire studi pubblici che riportassero informazioni sullo stato di contaminazione di questa matrice nel SIN di Porto Marghera.

3.3.2 Aria

I risultati ottenuti per la matrice aria sono rappresentati in Figura 3.7, dove lo *score* di esposizione più elevato è stato ottenuto dal CO. Nonostante, l'HCB non presentasse concentrazioni particolarmente elevate rispetto ad altri inquinanti, l'influenza complessiva dei criteri considerati per questa matrice l'ha portato ad essere particolarmente rilevante in termini di esposizione.

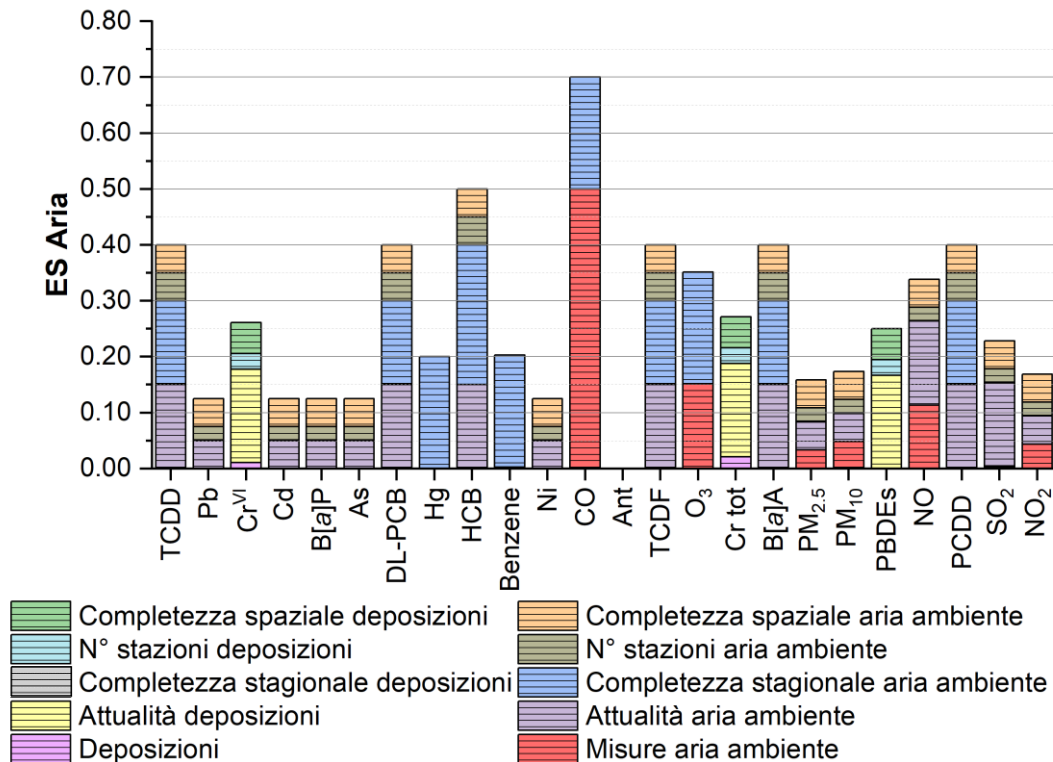


Figura 3.7 *Scores* di esposizione (ES) per la matrice aria ottenuti dall'applicazione dell'MCA per gli inquinanti e le classi di inquinanti indagate in questo studio.

Per meglio comprendere l'influenza dei criteri nella definizione dello *score* finale, a titolo di esempio, di seguito si discute per ognuno il confronto tra i valori ottenuti dall'HCB e quelli derivati dall'elaborazione dei dati relativi al CO.

I valori di HCB in atmosfera, ottenuti dalle analisi dei campioni effettuate in occasione dello studio condotto da ARPAV (2010), hanno rilevato presso la stazione di Malcontenta un valore di concentrazione, pari a $1.65 \cdot 10^{-10}$ mg L⁻¹, nettamente inferiore a quello ottenuto da ORION S.r.l (2021) per il CO pari a $3.3 \cdot 10^{-4}$ mg L⁻¹. È evidente, tuttavia, come l'HCB risultasse più critico nell'attualità dello studio, riportando il valore massimo a seguito della normalizzazione nel criterio relativo. Differentemente, lo studio pertinente per il CO è stato condotto in un periodo relativamente recente, entro il *plateau* di 3 anni

stabilito per questa matrice come soglia di obsolescenza dei dati. Anche questo criterio ha pertanto contribuito ad incrementare lo *score* di esposizione dell'HCB.

Allo stesso modo, la completezza stagionale ha favorito l'HCB, in quanto il valore di concentrazione reperito fa riferimento a solo due giornate di campionamento, mentre il dato ottenuto per il CO è rappresentativo di un monitoraggio della durata di 41 giorni.

In riferimento ai criteri relativi al numero di stazioni impiegate e alla completezza spaziale, si evidenzia come per lo studio condotto da ORION S.r.l (2021) fossero stati predisposti tre siti di monitoraggio, ubicati nei pressi dell'area del SIN. Nello studio condotto da ARPAV (2010) è invece presente un'unica stazione collocata nei pressi del SIN di Porto Marghera, nello specifico la centralina di Moranzani/Malcontenta. Anche in questi casi, pertanto, la maggior *performance* nei criteri in termini di criticità ha portato all'incremento dello *score* dell'HCB.

Di particolare rilevanza sono anche DL-PCB, TCDF, Benzo[*a*]antracene, TCDD e le altre diossine, che presentano uno *score* analogo. Le informazioni reperite per questi inquinanti fanno riferimento ai dati forniti dallo studio di ARPAV (2010). Essendo la fonte comune, la *performance* nei vari criteri per questi tre composti è nella maggior parte dei casi la stessa e massima nel caso dell'attualità dello studio, del numero di stazioni impiegate per il monitoraggio e della completezza spaziale. Come già riportato, lo studio risulta datato, con dati reperiti da 3 monitoraggi effettuati tra il 2008 e il 2009, e l'unica stazione in grado di fornire informazioni rilevanti collocata presso Malcontenta. Relativamente alla completezza stagionale, questi inquinanti hanno riportato un valore normalizzato intermedio, pari a 0.6, in accordo con le campagne di monitoraggio effettuate nello studio in questione, considerate complessivamente rappresentative di un periodo di 4 mesi. Questi inquinanti differiscono unicamente nella concentrazione, che tuttavia si è attestata generalmente a valori molto bassi se comparata ad altri presenti nel dataset in esame. Ciò si riflette nello *score* e nella differenza minima tra gli stessi che non risulta evidente nella classifica riportata in Figura 3.7.

Differentemente, altri inquinanti atmosferici quali: O₃, PM₁₀, PM_{2.5}, NO_x e SO_x, pur caratterizzati da più elevate concentrazioni, tramite il complesso dei criteri di valutazione e pesi utilizzati, sono risultati meno performanti attestandosi a valori di *score* inferiori. Gli studi relativi risultavano infatti più attuali con dati reperiti da monitoraggi di durata annuale o almeno mensile, e numero superiore di centraline considerate rappresentative.

A riprova dell'importanza del peso attribuito rispetto alla definizione degli *scores* finali, è opportuno evidenziare in un confronto con il CO, come per questi inquinanti la maggior parte dei criteri presentino un valore di *performance* analogo o maggiore. Ciò nonostante, gli *scores* sono sensibilmente diversi se rapportati a quello del CO, che presenta un valore significativamente più elevato. Ciò è da imputare principalmente alla maggiore concentrazione registrata per il CO, che si presenta come la più elevata dell'intero dataset. Per il CO, questo ha comportato l'attribuzione del massimo valore di *performance* nel criterio correlato, fattore che unito al peso maggiore stabilito per il criterio in questione rispetto agli altri, ha portato il CO in cima alla classifica di esposizione per questa matrice.

Anche diversi elementi tra cui Pb, Cd, Ni e As, e il B[a]P, presentano un valore simile di *score*. Come già riscontrato in precedenza, la fonte dei dati è comune, in questo caso riconducibile agli Open Data forniti da ARPAV (2023a). Conseguentemente, i valori di *performance* ottenuti nei criteri sono analoghi. Questi riportano in linea generale delle maggiori criticità nei criteri ai quali è stato attribuito un peso inferiore, la concentrazione è invece generalmente contenuta se confrontata con altri inquinanti, ne risulta pertanto uno *score* di esposizione limitato.

Dei casi particolari sono invece il Cr totale, il Cr^{VI} e i PBDE. Per questi inquinanti, infatti, sono risultati disponibili unicamente i dati ottenuti dall'analisi delle deposizioni atmosferiche. Per quanto rilevante nel definire la classifica finale, al criterio specifico per la concentrazione rilevata all'interno delle deposizioni è stato attribuito un peso inferiore rispetto alle misurazioni in aria ambiente. Ne consegue che per questi inquinanti si può osservare un valore tutto sommato contenuto di *score*, anche se superiore ad altri inquinanti precedentemente analizzati. Gli studi relativi alle deposizioni atmosferiche condotti dal Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (2013, 2018) sono generalmente più datati. Al criterio di attualità per questi studi è stato inoltre attribuito un maggior peso rispetto al corrispondente per i dati ottenuti dalle misure in aria ambiente, e ciò ha favorito un aumento dello *score* per i tre inquinanti.

Limitatamente all'antracene, non sono state ottenute informazioni inerenti all'esposizione in questa matrice, l'inquinante si presenta pertanto privo di *score*.

3.3.3 Acque

Per quanto riguarda la qualità delle acque nel sito e l'esposizione ai diversi inquinanti indagati, va evidenziato come la maggior parte delle informazioni reperite facciano riferimento a quanto riportato dallo studio condotto dal Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Magistrato alle acque (2011), relativamente agli scarichi nell'area industriale di Porto Marghera. Tra gli studi reperiti, infatti, solo lo studio condotto da Guerzoni et al. (2007) ha effettuato campionamenti e analisi sulla matrice limitati ai POPs, nello specifico HCB, PCDD e PCB.

Come nel caso delle deposizioni atmosferiche, anche per il criterio relativo agli scarichi è stato attribuito un peso inferiore rispetto alle concentrazioni rilevate nella matrice. Ciò nonostante, lo *score* di esposizione più elevato osservabile per il Ni è in gran parte correlato all'elevato valore di scarico pari a 500 Kg anno⁻¹ che caratterizza questo elemento (Figura 3.8).

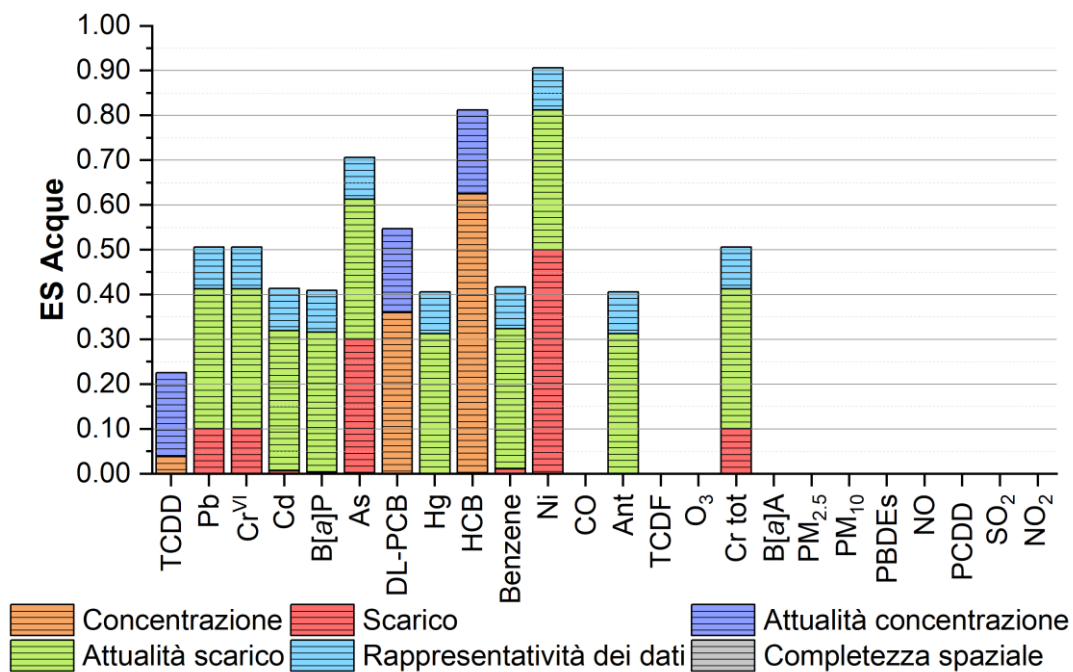


Figura 3.8 Scores di esposizione (ES) per la matrice acqua ottenuti dall'applicazione dell'MCA per gli inquinanti e le classi di inquinanti indagate in questo studio.

Relativamente all'attualità dello studio, in entrambi i lavori considerati risulta al disopra della soglia di obsolescenza dei dati, con *plateau* fissato a 5 anni per questa matrice. Ogni inquinante ha pertanto presentato il massimo valore di criticità per questo criterio, pari a 1.

La rappresentatività dei dati, nel caso delle misure effettuate sugli scarichi ha visto l'attribuzione del massimo valore di criticità, in quanto considerate una misura indiretta, utile solo a stimare la qualità delle acque del SIN. Diversamente, nello studio relativo ai POPs è indicato il numero di campioni e la *performance* nel criterio in questione è pertanto risultata minima.

Tutti i dati, a prescindere dallo studio per questa matrice, sono stati reperiti da campionamenti o analisi effettuate all'interno del perimetro del SIN; pertanto, il valore di *performance* attribuito per il criterio relativo alla completezza spaziale è risultato pari a 0, e conseguentemente non è visibile un corrispondente contributo allo *score* di esposizione.

Per le motivazioni precedentemente riportate risulta evidente come, fatta eccezione per la rappresentatività dei dati, gli unici altri criteri rilevanti nel determinare una differenza tra i valori degli *scores* siano la concentrazione e lo scarico.

Dalla Figura 3.8 si osserva come un altro composto caratterizzato da *score* elevato sia l'HCB. Questo, infatti, tra i POPs analizzati da Guerzoni et al. (2007) e considerati in quest'analisi, riporta il più elevato valore di concentrazione, pari a $2.8 \cdot 10^{-7}$ mg L⁻¹. Il valore relativo normalizzato, presentando HCB la concentrazione maggiore e pertanto maggiormente critica, è risultato pari a 1. Essendo invece il Ni l'elemento più critico nel criterio relativo allo scarico, ne consegue che l'unico criterio discriminante nella definizione dello *score* tra questi due inquinanti sia la rappresentatività dei dati che in ogni caso favorisce tra i due l'incremento dello *score* del Ni.

Si constata pertanto che il risultato ottenuto è particolarmente legato all'attribuzione di un peso differente tra il criterio specifico per le concentrazioni rilevate e quello legato agli scarichi.

Per comprovare l'importanza del differente peso attribuito tra i due criteri, è stata eseguita una prova, abbassando ulteriormente il peso degli scarichi e relativa attualità dello studio nella definizione dello *score*, rispettivamente da 8/10 a 5/10 e da 5/10 a

1/10. In Figura 3.9 è possibile osservare per il Ni una riduzione dei contributi di *score* relativi ai criteri degli scarichi e contestualmente un'inversione di priorità tra i due inquinanti.

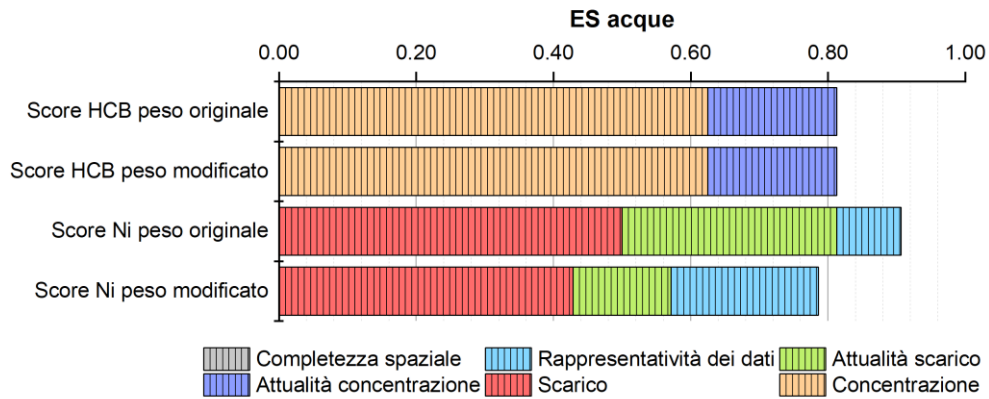


Figura 3.9 Scores di Ni e HCB a confronto in caso di variazione del peso nei criteri relativi agli scarichi.

3.3.4 Sedimenti

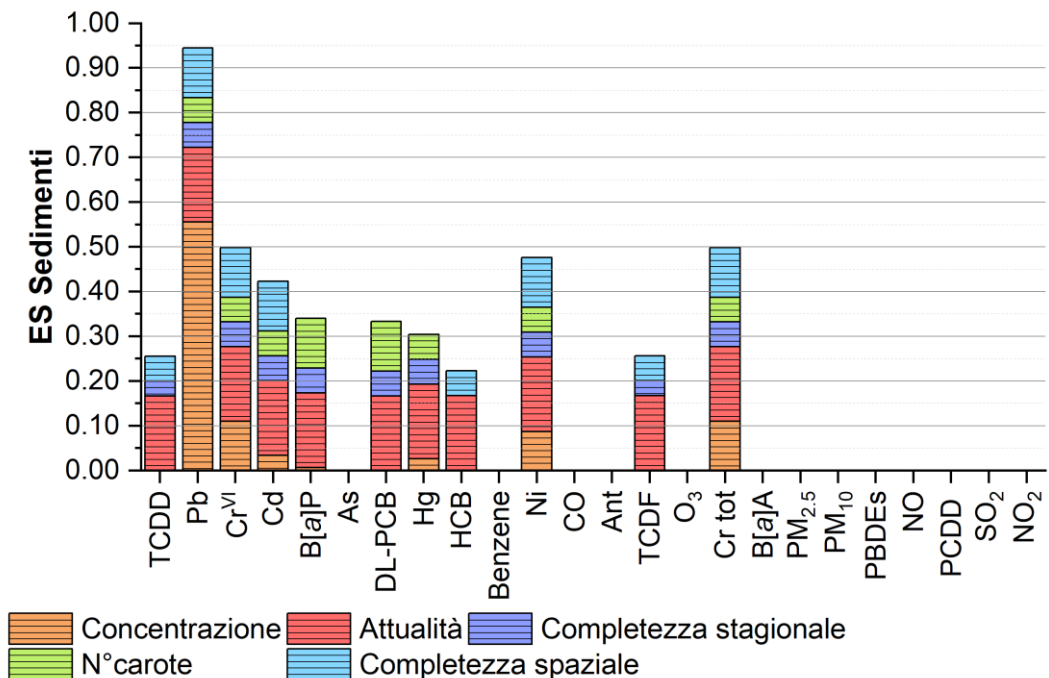


Figura 3.10 Scores di esposizione (ES) per la matrice sedimenti ottenuti dall'applicazione dell'MCA per gli inquinanti e le classi di inquinanti indagate in questo studio.

Analizzando gli *scores* di esposizione per la matrice sedimenti, si nota come sia significativamente elevato rispetto alla media il valore relativo al Pb (Figura 3.10). Il dato di concentrazione nei sedimenti lagunari per diversi metalli è stato ottenuto dallo studio condotto da Zonta et al. (2007), tramite le analisi delle carote prelevate nei pressi dell'isola delle Tresse. Come già riportato in precedenza, nello studio in questione i dati suggeriscono la presenza di alcuni sversamenti, derivati probabilmente dal confinamento difettoso dei materiali smaltiti all'interno dell'isola stessa. In questa zona, è stata evidenziata una pesante impronta di inquinamento da parte di diversi elementi di interesse, tra cui Pb, Hg e Cd.

In linea con quanto evidenziato dallo *score*, il Pb nei sedimenti dell'isola presenta il valore medio di concentrazione più elevato dell'intero dataset considerato in questo lavoro di tesi, pari a 248 mg Kg⁻¹. Il dato è stato reperito tramite i quattro siti di campionamento posti nei pressi dell'area settentrionale dell'isola. Tale valore risulta sensibilmente superiore se confrontato con la media dei dati di concentrazione relativi al Pb, ottenuti tramite gli altri siti predisposti dallo studio.

Premettendo che, come riportato, per il Cr^{VI} si è assunta la stessa concentrazione del Cr totale, possiamo osservare che Cr tot, Cr^{VI} e Ni presentano degli *scores* simili: risultano infatti caratterizzati da *performance* uguali nei vari criteri, fatta eccezione per la concentrazione, che risulta maggiore per Cr tot e il Cr^{VI} pari a 49 mg Kg⁻¹, in ogni caso ampiamente inferiore rispetto al Pb.

Le fonti dei dati, sia per i metalli che per gli inquinanti organici sono risultate particolarmente datate. In considerazione della soglia di obsolescenza dei dati, fissata a 10 anni per questa matrice, è stato attribuito ad ogni inquinante il massimo valore di *performance* nel relativo criterio, ad indicare la criticità dei dati in relazione all'attualità dello studio che li ha forniti.

Per la maggior parte degli inquinanti è stato fatto riferimento allo studio di Zonta et al. (2007): il campionamento ha avuto durata mensile ed è stato eseguito nel maggio 2005. Una rappresentatività mensile in questa matrice in fase di normalizzazione ha portato all'attribuzione del massimo valore nel criterio relativo alla completezza stagionale. D'interesse per le diossine e i furani è invece lo studio condotto da Frignani et al. (2001), che ha visto il campionamento effettuato in diversi mesi portando all'attribuzione di un valore di *performance* intermedio. L'unica fonte in questa matrice considerata di

rappresentatività annuale, relativamente ai dati ottenuti per HCB nei sedimenti, è Guerzoni et al. (2007), che a sua volta ha riunito dati provenienti da diversi studi condotti in periodi differenti. Conseguentemente, la criticità per questo composto in termini di completezza stagionale è risultata minima. I carotaggi condotti da Guerzoni et al. (2007), diversamente dagli altri studi analizzati, hanno portato all'ottenimento e all'analisi di un ingente numero di campioni. Anche questo criterio ha pertanto ottenuto un valore di *performance* minimo nel caso dell'HCB. In accordo con i valori dei criteri, in Figura 3.10 è possibile osservare come l'HCB in questa matrice presenti lo *score* di esposizione minore.

Relativamente alla completezza spaziale, per la maggior parte degli inquinanti i dati sono stati prodotti da campionamenti effettuati all'esterno della perimetrazione del SIN. Delle eccezioni sono le diossine, i furani e l'HCB. Questi inquinanti, infatti, presentano dati ottenuti da campionamenti almeno in parte condotti all'interno del SIN e carotaggi eseguiti nei canali industriali.

Dalla Figura 3.10, si osserva come HCB, TCDD e TCDF presentino gli *scores* di esposizione minori, coerentemente con i risultati dei vari criteri analizzati in precedenza e con il valore di concentrazione generalmente più basso rilevato per gli stessi all'interno dei sedimenti.

3.4 Analisi degli scores di criticità totale e dell'influenza delle matrici

Dalla combinazione degli *scores* di pericolosità ed esposizione, come riportato nel capitolo relativo alla metodologia, è stata infine calcolata la criticità totale, che per ciascun inquinante costituisce il risultato ultimo e all'atto pratico finalizzativo, del lavoro svolto.

Dalla Figura 3.11, è possibile osservare la classificazione degli inquinanti e classi di inquinanti sulla base dello *score* di criticità totale ottenuto. La TCDD e il Pb sono gli inquinanti più critici, con uno *score* superiore a 60, sensibilmente più elevato rispetto agli altri.

Il Cr^{VI} si presenta come il terzo inquinante di maggior rilievo, con uno *score* poco superiore a 50. Va tuttavia ricordato come inevitabilmente l'esposizione a questo elemento sia stata sovrastimata potendovi solo associare le misure di concentrazione relative al Cr totale, i cui valori, uniti all'elevata pericolosità caratteristica del Cr^{VI}, hanno portato all'ottenimento di uno *score* di criticità elevato.

Anche il Cd, il benzo[*a*]pirene, l'As e i DL-PCB presentano un punteggio considerevole, superiore a 20, dimostrando un certo rilievo all'interno del *ranking*.

Meno evidenti risultano invece i risultati per Hg, HCB, Ni, benzene, CO, TCDF e antracene. Questi inquinanti presentano infatti uno *score* inferiore a 20 e in diversi casi negli *scores* di criticità delle matrici hanno riportato un punteggio nullo o prossimo allo 0.

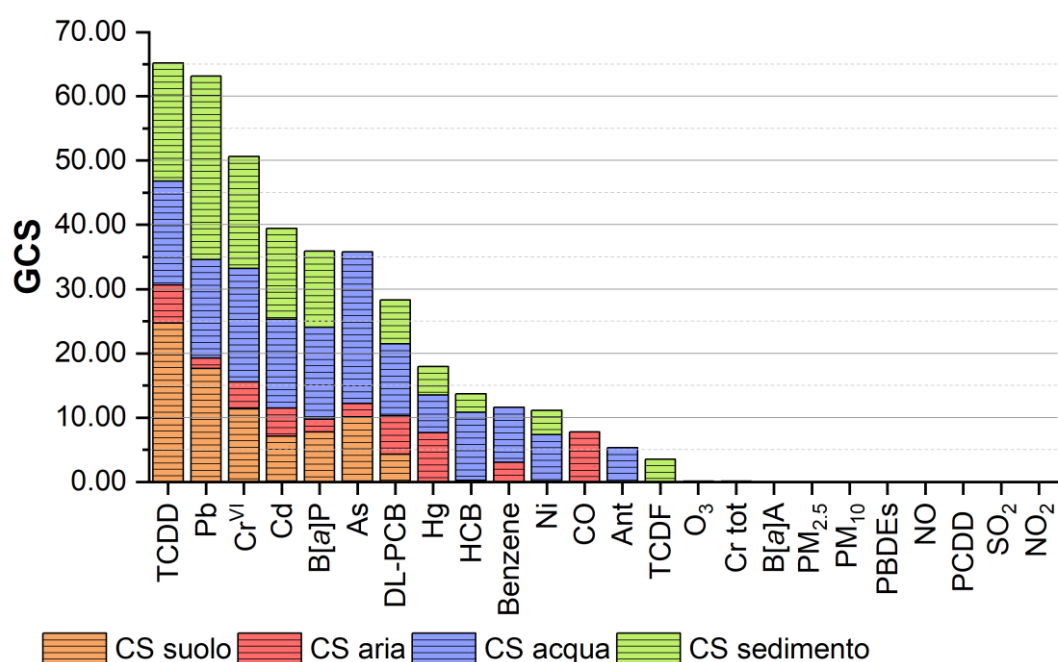


Figura 3.11 Classifica dei vari inquinanti basata sullo *score* criticità totale (GCS) ottenuto dalla sommatoria degli *scores* di criticità (CS) delle diverse matrici.

In ultima analisi, osservando il restante gruppo di inquinanti, si può notare come lo *score* sia appena visibile (su scala lineare). In effetti, il punteggio nel GCS in questi casi è risultato prossimo a 0 e spesso corrispondente a 0 nei CS di matrice. Tra questi, ci sono diversi inquinanti atmosferici che, già caratterizzati da *scores* di esposizione non particolarmente elevati nella matrice aria, hanno presentato ES pari a 0 nelle altre matrici.

L'ES dell'aria è per altro caratterizzato da *scores* mediamente più bassi. In prima analisi va evidenziato che aria e sedimenti presentano un complesso di 5 criteri influenti sullo *score* a fronte dei 4 rappresentativi delle matrici suolo e acque. Ad un maggior numero di criteri corrisponde una maggior suddivisione del peso in fase di normalizzazione e conseguentemente una minor influenza dei singoli criteri sul punteggio finale. Tuttavia, il MC% discretamente elevato dei sedimenti, essendo questi definiti dallo stesso numero di criteri espositivi dell'aria, suggerisce che la scarsa influenza della matrice aria sul GCS sia

principalmente da ricondurre alla maggior completezza dei dati e attualità degli studi che la caratterizzano.

L'analisi dei contributi percentuali delle matrici sullo *score* di criticità totale fornisce indicazioni sulle matrici maggiormente rilevanti nel determinare la criticità dell'inquinante o classe in questione. Nell'ottica di programmazione delle future campagne di monitoraggio, ciò può indicare su quali matrici orientare gli sforzi al fine di ridurre la criticità degli inquinanti rivelatisi di prioritario interesse. L'eventuale scelta delle matrici sulle quali concentrare l'attenzione dovrebbe tuttavia considerare anche il numero di criteri influenti rispetto al totale sullo *score* di esposizione, in quanto, come evidenziato, strettamente correlati al relativo *score* di criticità di matrice e quindi al MC% sul GCS.

Analizzando il contributo per matrice nel GCS per i tre inquinanti maggiormente critici, dalla Figura 3.11 si può osservare come il Pb sia caratterizzato da un'elevata MC% proveniente dalla matrice sedimenti (45%), indicando questa come la matrice più critica sulla base dei dati e dei criteri stabiliti. La TCDD presenta un maggior contributo percentuale al GTS proveniente dal suolo (38%), mentre il Cr^{VI} vede il maggior contributo allo *score* di criticità derivante dalla matrice acqua (35%). Diversamente, è osservabile una generale ridotta influenza della matrice aria. Ciò potrebbe indicare una bassa criticità in questa matrice per gli inquinanti in questione, in accordo con quanto precedentemente osservato.

In Figura 3.12, seguendo un ordine decrescente di punteggio, è rappresentato il *ranking* dei GCS ottenuti per i vari inquinanti, comparato con i rispettivi valori di *scores* di pericolosità globale (GTS). Sebbene non direttamente coinvolta nella costruzione del *ranking*, la pericolosità totale in questo contesto può fornire delle indicazioni su quanto possa impattare la decisione di includere l'inquinante in un futuro monitoraggio. Pur essendo il composto prioritario nella classifica di criticità totale, la TCDD non si è quasi mai distinta per *scores* particolarmente elevati nell'esposizione. Al contrario, questo composto nel GTS si presenta come inquinante più critico: ciò suggerisce una particolare influenza della pericolosità nella definizione del risultato ottenuto. Va tuttavia ricordato che il valore acquisito dallo *score* di pericolo totale è derivato principalmente dalle *performance* ottenute nei criteri di tossicità acuta (orale e inalatoria) e ai limiti di legge annuali per PM₁₀ e PM_{2.5}, a cui sono stati assegnati pesi maggiori, analogamente al criterio

di concentrazione per gli *scores* di esposizione delle matrici ambientali. Questi fattori contribuiscono quindi ai rispettivi *scores* più degli altri.

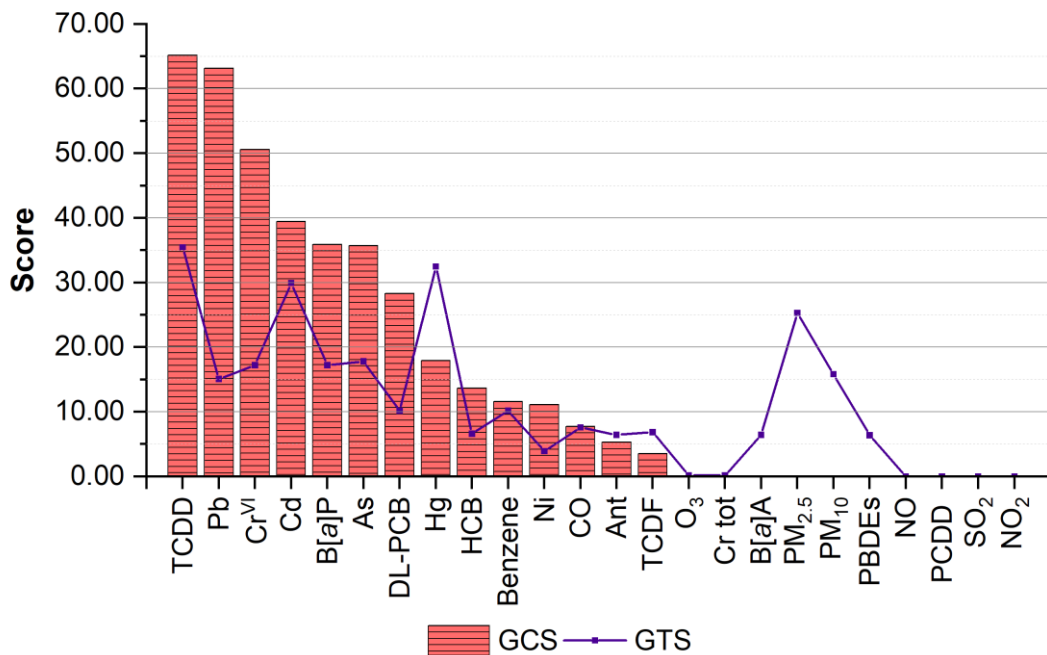


Figura 3.12 Confronto tra gli *scores* di pericolosità totale (GTS) e di criticità totale (GCS) per i vari inquinanti e classi di inquinanti.

Diversamente, il Pb non si distingue per un GTS particolarmente elevato, ma in diverse matrici è risultato prioritario per esposizione. La priorità dimostrata dal Pb nel GCS sembra pertanto imputabile maggiormente agli *scores* di esposizione e alle criticità riscontrate nei relativi criteri. Di questo elemento sono state rilevate elevate concentrazioni nelle matrici ambientali, per quanto, come per diversi altri inquinanti o classi, sovente espresse tramite dati che hanno indotto una sovrastima dell'esposizione in fase di omogenizzazione dei dati. Gli studi considerati per l'estrazione dei dati relativamente alle matrici suolo e sedimento per questo metallo sono risultati particolarmente datati. In aggiunta, i campionamenti sono stati eseguiti generalmente all'esterno del SIN, rivelando la criticità relativa alla capacità di caratterizzare l'area in esame, per la quale non sono stati reperiti studi rappresentativi. Dalla Figura 3.12, si può inoltre osservare come siano diversi gli inquinanti caratterizzati da elevati *scores* in pericolosità totale ma bassi GCS, ciò a causa di scarse prestazioni dimostrate negli *scores* di esposizione o dell'assenza di dati di caratterizzazione per alcune matrici. Tra questi, sono particolarmente evidenti Hg e PM_{2.5}.

L'analisi dello *score* di criticità totale dimostra pertanto come considerando in maniera aggregata nella definizione della classifica di priorità i dati di tossicità e quelli ambientali, questi possano influenzare il GCS in base ai valori ottenuti negli *scores* di pericolo e di esposizione in modo interdipendente.

3.5 Analisi di sensitività degli scores di esposizione e di criticità

L'analisi di sensitività effettuata sugli *scores* di criticità e di esposizione è stata condotta andando a modificare i pesi dei criteri di esposizione. Tuttavia, in questo caso non è stata effettuata una modifica degli schemi di ponderazione come visto in precedenza per la pericolosità. I pesi dei criteri non sono stati infatti modificati a uno a uno in maniera indipendente e sistematica, bensì si è voluto esplorare degli scenari specifici modificando in combinazione il peso di più criteri, su base arbitraria, al fine di valutare l'effetto sinergico sugli *scores* di esposizione per le matrici e di conseguenza sullo *score* di criticità totale.

In primo luogo, è stato valutato il cambiamento nel *ranking* di criticità degli inquinanti nel caso in cui il decisore attribuisse più importanza in peso al criterio relativo all'attualità degli studi. In questo scenario, gli inquinanti prioritari nel *ranking* sono quelli per i quali buona parte dei dati reperiti sono risultati obsoleti sulla base dei *plateaux* stabiliti. Si è pertanto proceduto all'inversione dei pesi attribuiti in precedenza per i criteri di concentrazione e di attualità in tutte le matrici, compresi i criteri reciprocamente alternativi. La ripartizione dei nuovi pesi normalizzati è riportata in Tabella 3.1, i restanti criteri hanno mantenuto il peso originariamente attribuito.

In Figura 3.13 sono riportati i primi 10 inquinanti e classi risultati prioritari nel *ranking* di criticità aggiornato sulla base della nuova ponderazione.

Tabella 3.1 Pesi normalizzati attribuiti ai criteri legati all'esposizione degli inquinanti nelle diverse matrici a seguito della variazione di importanza attribuita tra i criteri di attualità, di concentrazione e i corrispondenti alternativi a quest'ultima.

SUOLO		ARIA		ACQUA		SEDIMENTI	
Criterio	Peso	Criterio	Peso aria	Criterio	Peso	Criterio	Peso
Concentrazione	0.18	Concentrazione in aria ambiente	0.15	Concentrazione	0.19	Concentrazione	0.17
Attualità	0.59	Deposizioni	0.17	Scarico	0.31	Attualità	0.56
Rappresentatività	0.12	Attualità aria ambiente	0.50	Attualità concentrazione	0.63	Completezza stagionale	0.06
Completezza spaziale	0.12	Attualità deposizioni	0.44	Attualità Scarico	0.50	Numero carote di sedimento	0.11
		Completezza stagionale aria ambiente	0.25	Rappresentatività dei dati	0.09	Completezza spaziale	0.11
		Completezza stagionale deposizioni	0.28	Completezza spaziale	0.09		
		N° stazioni aria ambiente	0.05				
		N° stazioni deposizioni	0.06				
		Completezza spaziale aria ambiente	0.05				
		Completezza spaziale deposizioni	0.06				

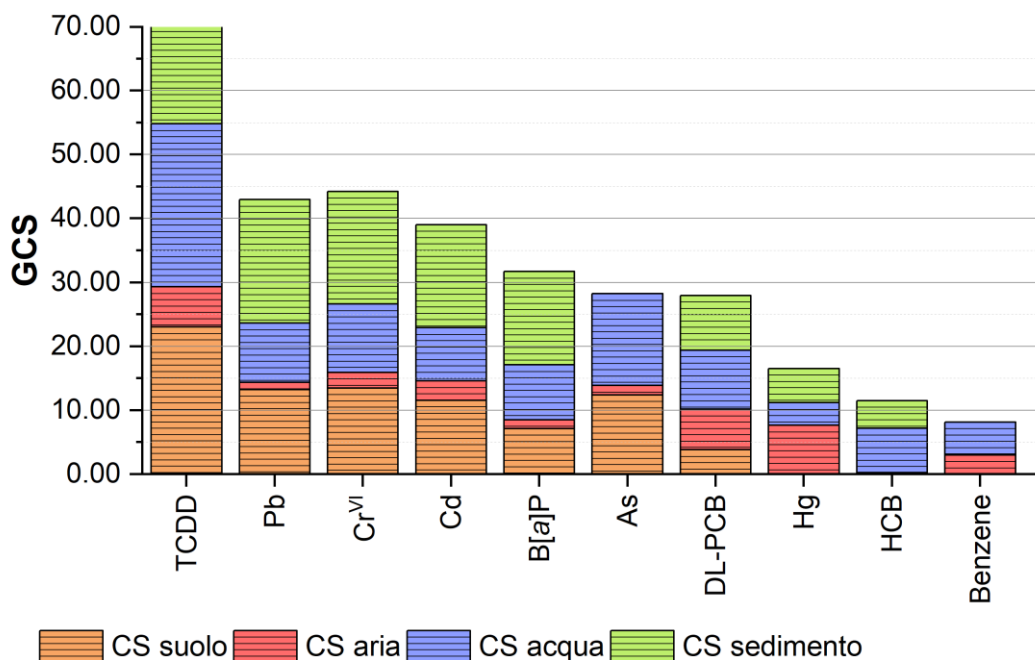


Figura 3.13 GCS degli inquinanti prioritari in seguito all'attribuzione di una maggior importanza in peso ai criteri di attualità degli studi per le varie matrici.

Contestualmente alla variazione dei pesi, secondo la ripartizione indicata, si può osservare un generalizzato abbassamento per tutti gli *scores*, ad eccezione del GCS della TCDD. Questa, infatti, riporta un aumento del punteggio fino ad un valore di 84.30. Ciò è dovuto alla combinazione di differenti fattori: come detto in precedenza, lo *score* di criticità totale della TCDD è molto più influenzato dalla pericolosità che dall'esposizione. Questo composto, infatti, nelle matrici non si è mai distinto per concentrazioni particolarmente elevate; tuttavia, risulta altamente performante nel criterio relativo all'attualità dello studio essendo le fonti dei dati per le diverse matrici generalmente datate. In considerazione di ciò, l'influenza della pericolosità ha contribuito al mantenimento dell'elevato GCS. Contestualmente, l'aumento del peso in un criterio per il quale la TCDD già risultava più performante rispetto alla concentrazione ha portato ad un ulteriore aumento dello *score* di criticità. A riprova di quanto evidenziato, il Pb mostra un comportamento opposto, con un considerevole abbassamento del GCS. Come già precedentemente riportato, il punteggio di questo metallo è particolarmente legato agli *scores* di esposizione, in diversi casi è inoltre risultato caratterizzato da elevate *performance* nei criteri di concentrazione o alternativi allo stesso. Anche le fonti dei dati per quest'inquinante sono mediamente datate, ad eccezione di quelle relative alla matrice aria. L'aumento del peso relativo all'attualità dello studio, tuttavia, sembra non essere stato sufficiente nel caso del Pb per uguagliare il punteggio precedentemente derivante dal criterio di concentrazione. La considerevole variazione del GCS del Pb suggerisce altresì un'elevata dipendenza dal criterio di concentrazione per il quale questo inquinante presenta delle elevate *performance* in diverse matrici ambientali.

Seguendo la priorità definita dalla classifica, il monitoraggio in questo caso dovrebbe focalizzarsi sugli inquinanti risultati particolarmente critici in termini di pericolosità e di attualità dei dati, a discapito di quelli maggiormente performanti nei criteri di concentrazione. Nonostante la variazione degli *scores*, ad eccezione del Pb, che risulterebbe meno critico di Cr^{VI}, l'ordine di priorità per gli altri inquinanti e classi è sostanzialmente inalterato rispetto allo scenario base di ponderazione.

Successivamente, è stato indagato l'effetto causato dall'azzeramento del peso attribuito al criterio legato all'attualità degli studi per le matrici suolo e acqua. L'attribuzione di un peso pari a 0 nei criteri di attualità corrisponde ad uno scenario ideale nel quale tutti i dati disponibili sono derivati da studi recenti e pertanto in grado di caratterizzare l'area in

esame fornendo una panoramica aggiornata della contaminazione ambientale delle matrici suolo e acqua, che potrebbero essere verosimilmente più interessate dall'esecuzione di nuove campagne di monitoraggio ambientale nell'area del SIN di Porto Marghera.

Dalla Figura 3.14 si osserva un generalizzato abbassamento degli *scores* di esposizione nella matrice acqua per gli inquinanti prioritari. Un effetto analogo è stato osservato negli *scores* di esposizione relativi alla matrice suolo (si veda in appendice 3). L'azzeramento del peso per i criteri di attualità conferma l'atteso miglioramento dello scenario espositivo, evidenziando ancora una volta come il mantenimento a lungo termine di campagne a frequenza adeguata sia critico. Specificatamente, questo fattore produce elevati valori di *performance* per molti inquinanti nel criterio di attualità, contribuito così ad un sensibile aumento nei GCS.

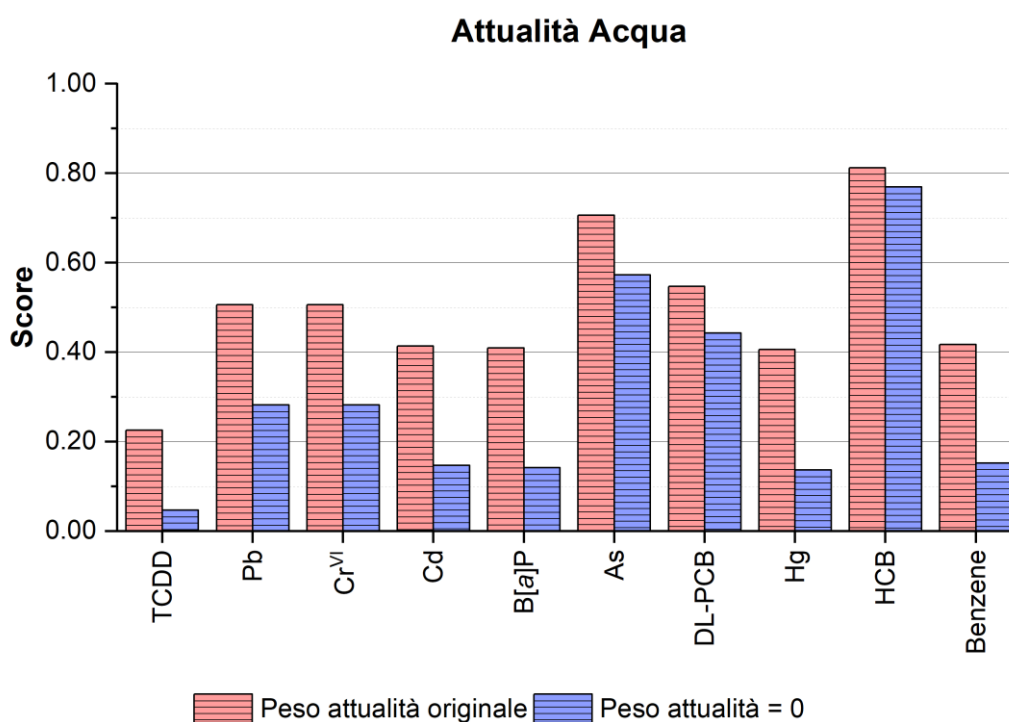


Figura 3.14 ES degli inquinanti prioritari per la matrice acqua al variare del peso attribuito per il criterio di attualità degli studi.

I valori riportati in Figura 3.15 confermano quanto riportato. I contributi al punteggio totale di criticità derivati dalle matrici acqua e suolo sono sensibilmente ridotti a seguito dell'azzeramento del peso per l'attualità dello studio nelle matrici corrispondenti. I GCS tendono a diminuire in maniera uniforme, suggerendo come una nuova campagna di

monitoraggio potrebbe contribuire ad un abbassamento generalizzato della criticità per molti inquinanti individuati come prioritari sulla base dei dati reperiti per questo studio. Si notano inoltre alcune variazioni nella classifica di priorità. Alla luce di nuovi dati ambientali, in considerazione degli altri criteri di valutazione e delle relative *performance*, il Pb risulta più critico rispetto alla TCDD, analogamente l'As risulta più critico di Cd e B[a]P.

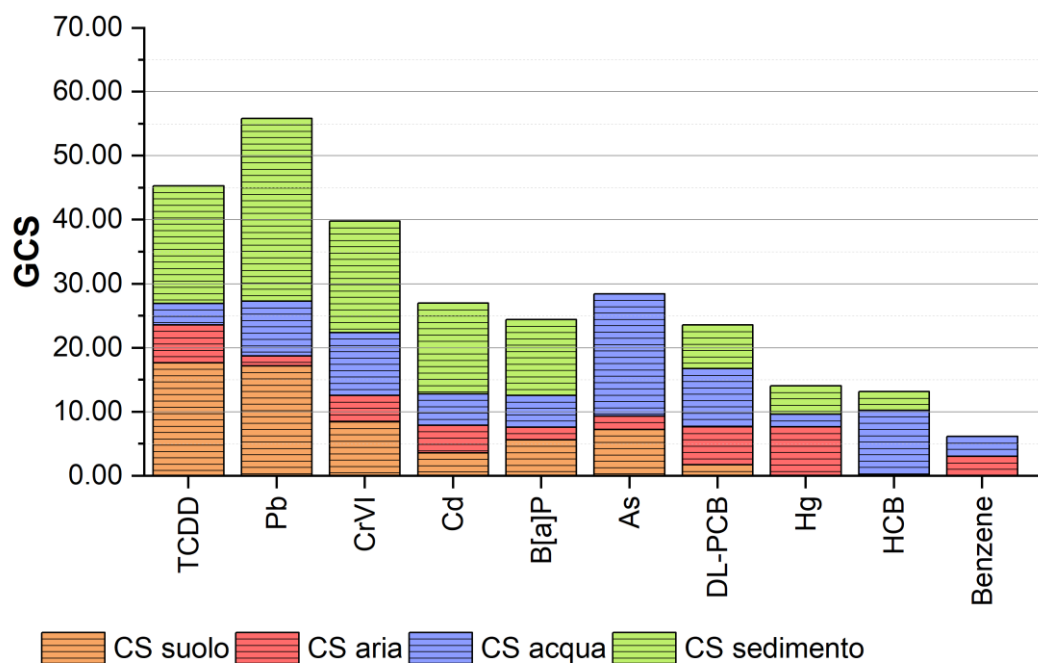


Figura 3.15 GCS degli inquinanti prioritari in seguito all'attribuzione del peso minimo ai criteri di attualità degli studi per le matrici suolo e acqua.

In ultima analisi, si è voluto esplorare l'effetto derivato da una variazione dei *plateaux* stabiliti in qualità di soglia di obsolescenza dei dati. È stata operata una variazione graduale dei *plateaux* per le matrici acqua e suolo, partendo da un valore minimo fissato a 40 anni e diminuendo progressivamente la soglia, allo scopo di verificare le variazioni nel GCS e confrontarle con i risultati ottenuti dalla variazione del peso. Diminuire il *plateau*, infatti, equivale ad aumentare la criticità che gli inquinanti dimostrano in termini di *performance* all'interno del criterio legato all'attualità dello studio e viceversa, fattore che dovrebbe portare ad un risultato qualitativamente (ma non per forza quantitativamente) analogo alla variazione del peso per il criterio stesso.

Dalla Figura 3.16 si può osservare un generalizzato aumento degli *scores* al diminuire dei valori soglia d'obsolescenza fissati per i dati dei primi tre inquinanti prioritari. Ciò è dovuto dal fatto che più i *plateaux* stabiliti si avvicinano ad una soglia attuale, più tendono a considerare rapidamente obsolete le fonti dei dati, portando conseguentemente all'aumento dei valori di criticità. A valori di *plateau* diversi a seconda dell'inquinante e delle relative fonti di dati, si osserva poi l'inizio di una fase stazionaria dei GCS, conseguente al raggiungimento del massimo valore di criticità. Da questo *plateau* in poi, gli studi utilizzati come fonte risulteranno oltre la soglia di obsolescenza dei dati e riportano, pertanto, la massima *performance* nel criterio di attualità.

In alcuni casi è stata evidenziata anche in questo contesto un'inversione di priorità. Ad esempio, stabilendo un *plateau* di 24 anni per suolo e acqua è visibile l'inversione della priorità tra TCDD e Pb analogamente a quanto visto in precedenza.

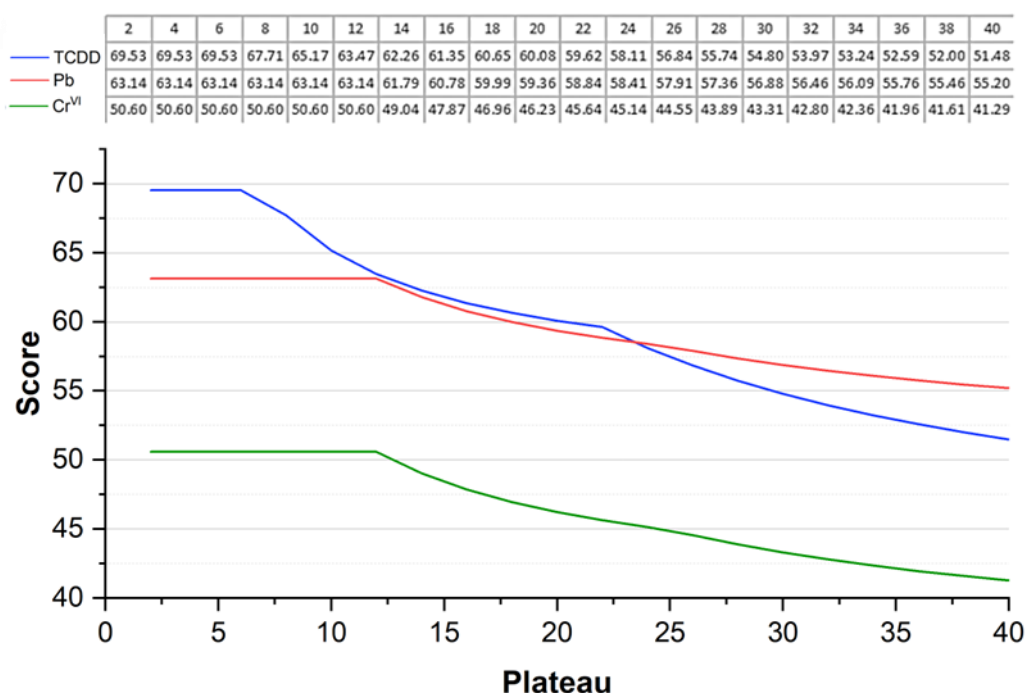


Figura 3.16 GCS degli inquinanti prioritari in seguito alla variazione del *plateau* di attualità considerato per le matrici suolo e acqua.

Nel caso della TCDD, analizzando la pendenza della retta si può osservare come ad un *plateau* di 22 anni, la velocità di aumento dello *score* al variare degli anni stabiliti come *plateau* risulti variata. Questo è dovuto al raggiungimento di un valore di soglia per la prima fonte di dati di TCDD, considerata per la caratterizzazione della matrice acqua. La

TCDD è infatti attualmente caratterizzata da una fonte di dati per l'acqua datata all'anno 2001, mentre per la matrice suolo si fa riferimento a uno studio condotto nel 2016. Il contributo alla prima variazione di pendenza del GCS della TCDD con un *plateau* di 22 anni è pertanto da imputare al raggiungimento della soglia di obsolescenza per la fonte dei dati dell'acqua. Il *plateau* fissato a 6 anni considera critico anche il secondo studio, sensibilmente più recente portando al raggiungimento della fase stazionaria.

Fissata una soglia di obsolescenza dei dati e un determinato peso ai criteri per le matrici di interesse, il rapporto finora descritto tra il GCS e il criterio relativo all'attualità dei dati potrebbe essere sfruttato in futuro per programmare nel tempo le campagne di monitoraggio in ottica duplice:

mantenere aggiornato il dataset e il quadro ambientale del sito in esame in senso assoluto, limitando il contributo dell'attualità del dato al punteggio di criticità totale e di conseguenza riducendo il valore dei GCS;

stabilire delle frequenze di aggiornamento relative (per inquinanti/classi e matrici) ottimizzate, così da rendere l'attualità stessa un parametro ininfluenza nella determinazione del *ranking* di inquinanti.

4 CONCLUSIONI

L'applicazione della MCA in questo lavoro di tesi ha dimostrato di poter generare un *ranking* basato sulla criticità riscontrata per inquinanti e classi di inquinanti in riferimento ai criteri di valutazione stabiliti. Nell'ambito del progetto One Health Citizen Science e a seguito della raccolta dei dati ambientali per la caratterizzazione delle matrici del SIN di Porto Marghera, l'MCA si è rivelata uno strumento efficace per la definizione di un sistema di supporto alle decisioni in campo ambientale. Considerando gli inquinanti stessi come alternative decisionali, l'analisi ha consentito l'identificazione degli inquinanti di criticità e dunque di interesse prioritario su base sito-specifica, con l'obiettivo di facilitare la programmazione delle future campagne di monitoraggio.

Per la definizione di tale *ranking* si è fatto riferimento a dati tossicologici e ambientali reperiti per un set di inquinanti selezionati in base ai riferimenti normativi. Tale processo ha coinvolto l'aggregazione delle informazioni sulla pericolosità per l'uomo e l'ambiente insieme a quelle relative alla concentrazione in ambiente, considerata come direttamente rappresentativa dell'esposizione in un'ottica applicativa di monitoraggio. La criticità principale emersa dal confronto dei dati di esposizione raccolti riguarda l'elevata eterogeneità temporale e metodologica tra le fonti di dati consultate. La matrice aria si distingue per essere la più completa e confrontabile, grazie al monitoraggio continuo di numerosi inquinanti effettuato dall'ARPAV nel territorio. È inoltre importante sottolineare come dalla ricognizione dei dati ambientali non siano state reperite informazioni su diversi altri inquinanti considerati di interesse normativo, per i quali non è stato possibile condurre l'analisi.

Sulla base dei dati reperiti, delle *performance* dimostrate nei criteri di valutazione e dei pesi attribuiti, gli inquinanti risultati maggiormente critici in riferimento al GCS ottenuto in questo studio sono la TCDD, il Pb e il Cr^{VI}. Questi sono infatti risultati altamente performanti in diversi criteri di valutazione e pertanto maggiormente critici rispetto al restante set di inquinanti analizzato.

L'analisi degli MC% ha consentito inoltre di identificare le matrici che hanno maggiormente contribuito al GCS, fornendo delle evidenze utili al fine di determinare su quali matrici gli inquinanti risultano maggiormente critici rispetto ai criteri di esposizione selezionati. Anche queste informazioni potrebbero essere considerate nell'ottica di

focalizzare le future campagne di monitoraggio su specifiche combinazioni matrice-inquinante.

Dalla comparazione del GCS con il GTS, per alcuni inquinanti, è stata osservata una considerevole influenza dei criteri di pericolosità nella definizione dello *score* di criticità totale. Ciò suggerisce che la considerazione delle caratteristiche tossicologiche in qualità di criteri di valutazione del pericolo in questo contesto possa influenzare la decisione di includere o meno gli inquinanti in un futuro programma di monitoraggio ambientale. In questo senso, il sistema sviluppato in questo lavoro di tesi può essere facilmente aggiornato e integrato, includendo nuove evidenze tossicologiche ad oggi carenti.

L'analisi di sensitività dei criteri di valutazione della pericolosità ha evidenziato come l'importanza attribuita ai criteri stessi dal decisore possa influenzare significativamente la selezione degli inquinanti prioritari. Le variazioni degli *scores* indotte da una diversa ripartizione dei pesi non seguono sempre un andamento coerente, ma variano in base alle caratteristiche tossicologiche degli inquinanti e delle classi. La modifica dei pesi attribuiti ai criteri di valutazione, specialmente quando spinta verso uno degli estremi, può determinare un aumento o una diminuzione degli *scores*, a seconda delle prestazioni degli inquinanti e delle classi di inquinanti in relazione al criterio modificato. Questo può portare a incrementi significativi nei punteggi oppure, in alcuni casi, a una riduzione fino a valori molto bassi, prossimi allo zero.

L'interdipendenza tra i criteri derivata dalla normalizzazione unitaria dei pesi può causare fenomeni di compensazione nel punteggio di pericolosità. Alcuni inquinanti mostrano maggiore stabilità nello *score* nonostante le variazioni di peso di un criterio specifico, grazie alla compensazione offerta dagli altri criteri. Al contrario, gli inquinanti nei quali lo *score* dipende principalmente da un singolo criterio risultano più sensibili alle variazioni dello schema di ponderazione.

I risultati dell'analisi di sensitività suggeriscono che variazioni nei pesi attribuiti ai criteri di pericolosità possono influenzare lo *score* complessivo di pericolosità della matrice, il che si riflette nella classifica complessiva di criticità e nell'identificazione di un set differente di inquinanti prioritari. Questo è di notevole importanza poiché dimostra come i fattori di ponderazione possano essere adattati per rispecchiare la variabile importanza dei criteri in base alla valutazione dei decisori. Di conseguenza, potrebbero essere adottati

schemi di ponderazione diversi determinando un set caratteristico di inquinanti considerati prioritari per l'obiettivo specifico.

Alcune problematiche relative all'elaborazione dei dati sono emerse a causa dell'assenza di dati relativi all'esposizione, ciò ha talvolta comportato l'azzeramento degli *scores* di esposizione di matrice per alcuni inquinanti, rendendoli meno rilevanti nel GCS. Tuttavia, la mancanza dei dati corrisponde differentemente ad una criticità tale per cui il GCS dovrebbe risultare aumentato, costituendo in questo modo uno strumento di segnalazione delle lacune conoscitive. In altri casi, i dati disponibili sono risultati espressi in forme che hanno richiesto assunzioni specifiche per l'omogeneizzazione e la successiva normalizzazione delle informazioni, comportando di conseguenza una verosimile sovrastima dell'esposizione e quindi del GCS per alcuni inquinanti.

La normalizzazione dei pesi attribuiti ai criteri di esposizione, inizialmente eseguita in modo simile a quanto fatto per la pericolosità, si è rivelata inappropriata per le matrici ambientali che presentavano dei criteri reciprocamente alternativi. In tali casi, una normalizzazione effettuata in base al numero totale dei criteri di matrice può ridurre la capacità delle matrici di influenzare lo *score* finale e la classifica degli inquinanti prioritari. Per evitare la formazione di *scores* particolarmente bassi, infatti, la normalizzazione dovrebbe essere condotta sulla base dei criteri influenti sullo *score* dell'inquinante e non sui criteri totali della matrice. Anche in assenza di criteri alternativi è stato in ogni caso evidenziato come l'aumento del numero di questi vada a ridurre l'influenza dei singoli criteri rispetto alla generazione dello *score*. A seguito della normalizzazione a somma unitaria, al fine di avere un ugual valore di peso e di conseguenza un'uguale influenza per criteri analoghi ma rappresentativi di diverse matrici ambientali sarebbe pertanto da considerare per ogni matrice un numero equivalente di criteri di valutazione. Questa valutazione offre uno spunto per possibili futuri miglioramenti del sistema.

Le fonti di dati si sono rivelate spesso datate e pertanto potenzialmente non in grado di fornire un quadro aggiornato della situazione ambientale del SIN. Mediante l'analisi di sensitività condotta sui pesi dei criteri di esposizione, è stato messo in evidenza come la variazione del peso attribuito al criterio di attualità del dato porti ad una sensibile variazione dei GCS. Questi tendono a diminuire in maniera uniforme, quando si pone il peso a 0 sul criterio in questione, suggerendo come nuove campagne di monitoraggio

potrebbero essere determinanti nel produrre un abbassamento generalizzato della criticità per molti inquinanti al momento individuati come prioritari. Stabilita una determinata soglia di obsolescenza dei dati e un determinato peso al criterio di attualità del dato, i GCS potrebbero essere utilizzati come riferimento per ottimizzare la programmazione temporale delle campagne di monitoraggio.

Come riportato da Cardoso et al. (2022), l'uso delle tecniche di analisi decisionale multicriteriale nel campo delle scienze ambientali, è ancora poco diffuso. La prioritizzazione degli inquinanti sulla base al punteggio finale ottenuto dall'applicazione dell'MCA, è un approccio innovativo e potenzialmente in grado di fornire un valido strumento a supporto delle decisioni.

L'implementazione e lo sviluppo di queste tecniche in campo ambientale, e nello specifico del sistema sviluppato in questo lavoro di tesi, potrebbe avere diretto seguito con l'avvio (da febbraio 2024) del progetto "InSINergia" presentato all'interno del Bando del Ministero della Salute dedicato ai SIN e afferente alla linea 1.2 del PNC Salute, Ambiente, Biodiversità e Clima. La Regione del Veneto è capofila del progetto, che riunisce una cordata di 9 Regioni e 13 SIN per il secondo modello di intervento "Valutazione dell'esposizione di popolazione agli inquinanti organici persistenti, metalli e PFAS ed effetti sanitari, con particolare riferimento alle popolazioni più suscettibili". Il progetto ha come obiettivo generale istituire un approccio unificato su scala nazionale per valutare il rischio per i cittadini dovuto all'esposizione a inquinanti organici persistenti, metalli e PFAS presenti nei SIN, e implementare sistemi organizzativi stabili e integrati a lungo termine per la conduzione di studi di monitoraggio ambientale, biomonitoraggio umano ed epidemiologici. Attraverso il progetto, si intende costituire un quadro completo e aggiornato dei SIN integrando tutte le conoscenze e le informazioni acquisite nel corso degli anni da vari enti. Ciò sarà realizzato tramite l'integrazione delle informazioni esistenti e l'individuazione di eventuali lacune conoscitive.

L'applicazione del sistema di MCA sviluppato in questo lavoro di tesi, in qualità di strumento a supporto delle decisioni per la programmazione di future campagne di monitoraggio ambientale, è attualmente in valutazione per la possibile integrazione e implementazione a sostegno dell'obiettivo specifico 2 del progetto. L'obiettivo mira ad una caratterizzazione del profilo di contaminazione dei SIN e all'individuazione dei contaminanti di interesse prioritario dell'area. Il programma si propone di creare un

quadro completo sistematico e aggiornato sul profilo di contaminazione sulla base di una metodologia condivisa tra tutte le Regioni e i SIN coinvolti. In aggiunta, ove opportuno, si condurranno campagne di monitoraggio ambientale specifiche, seguendo metodologie standardizzate, per integrare le conoscenze esistenti e individuare eventuali aree critiche (Ministero della Salute, 2024). In questo quadro, tra i possibili *follow-up* a breve termine del presente lavoro di tesi già all'interno del progetto InSINergia vi sono le seguenti espansioni del sistema MCA:

- integrazione dell'archivio di dati analitici ambientali con fonti non pubblicamente accessibili, attualmente gestite in modo sparso e comunque non standardizzato dai singoli enti territoriali. In particolare, sono già state individuate le seguenti fonti aggiuntive: "Indagine Aree Agricole" (dati del 2009 relativi a suoli e acque sotterranee); Progetto europeo GreenerSites (dati antecedenti al 2011 relativi a suoli e acque sotterranee); Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera (dati antecedenti al 2004 relativi a suoli e acque sotterranee);
- estensione della lista di inquinanti inclusi come variabili della MCA, in particolare considerando (solo per la parte di *ranking* di pericolosità, in mancanza di dati ambientali) anche contaminanti emergenti;
- applicazione del sistema sviluppato, nella forma attuale applicato a singoli valori di concentrazione considerati come rappresentativi dell'intero SIN, a dati disaggregati su base georeferenziata, ed un primo livello suddivisi per macro-aree. Questa espansione potrebbe consentire di tradurre i *ranking* di criticità in mappe, guidando la pianificazione dei nuovi monitoraggi non solo nei termini di inquinanti, matrici e scansione temporale, ma anche individuando sotto-aree di maggiore criticità all'interno dell'area del SIN. Di ulteriore interesse può essere l'espansione dell'applicazione geospaziale ad aree esterne ma immediatamente limitrofe al SIN, così come l'utilizzo dei risultati del sistema MCA come input di modelli di dispersione degli inquinanti su scala maggiore (messi a punto da ARPAV), che possano a loro volta guidare la pianificazione degli studi epidemiologici definendo aree di ricaduta più ampie.

5 RINGRAZIAMENTI

Un caloroso ringraziamento a tutte le persone che mi hanno permesso di arrivare fin qui, alla conclusione di un percorso non sempre semplice, ma sicuramente ricco di soddisfazioni. Vorrei innanzitutto ringraziare il mio relatore, il Prof. Marco Roman, per avermi seguito dall'inizio nella realizzazione di questo lavoro di tesi, dimostrandosi sempre disponibile, ottimista e pronto ad assistermi. Nondimeno, ringrazio Elena Gregoris per avermi sempre supportato e aiutato nell'elaborazione dei dati, nell'adattamento dell'analisi multicriterio e nel perfezionamento di questo elaborato.

Un particolare ringraziamento va anche a Vanessa Groppi, per il costante aiuto e attenzione, per avermi dato l'opportunità di svolgere un'esperienza all'interno della Direzione Prevenzione, Sicurezza Alimentare, Veterinaria della Regione del Veneto in occasione dello svolgimento del mio tirocinio curricolare e per avermi coinvolto nelle attività legate al progetto "One Health Citizen Science" dandomi una preziosa opportunità di crescita professionale.

Ringrazio i miei genitori, per essere sempre stati presenti, per avermi motivato anche in momenti nei quali mi sembrava di non farcela, per avermi supportato e spronato anche quando le emozioni prendevano il sopravvento e la razionalità veniva a mancare, per avermi sempre assistito con ogni mezzo a loro disposizione. A voi devo tutte le opportunità che mi si presentano in questo momento e mi si presenteranno in futuro.

Ci tengo a ringraziare anche i miei nonni e mio zio Ermanno per essersi sempre interessati a me, per avermi spronato a fare meglio e motivato fin dall'infanzia.

Una menzione speciale va al terzo reparto Atlantide di Venezia, allo staff e a tutti gli esplo, per avermi fatto appassionare così tanto al mondo dello scoutismo da renderlo, a volte inconsciamente, quasi più importante dell'università e della mia carriera. Ma che al contempo mi ha arricchito di esperienze e di ideali che non si trovano scritti su articoli e libri.

Ringrazio gli amici e tutti i compagni di corso che mi hanno, ognuno a modo suo, aiutato ad arrivare fino a questo punto e a superare insieme momenti belli e brutti.

A tutti coloro che hanno creduto in me e che mi hanno sostenuto in questo percorso, dedico questa tesi.

6 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- ARPA FVG. (2022). *Analisi dell'aria*. <https://www.arpa.fvg.it/temi/temi/analisi-ambientali-laboratorio/analisi-dellaria/>
- ARPA Valle d'Aosta. (2010). *Monitoraggio delle deposizioni atmosferiche - periodo 2010*.
- ARPA Valle d'Aosta. (2022). *Qualità dell'aria, le deposizioni atmosferiche*. <https://www.arpa.vda.it/it/aria/la-qualit%C3%A0-dell-aria/le-deposizioni-atmosferiche>
- ARPAV. (2010). *Microinquinanti organici in Provincia di Venezia - Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera - dicembre 2009*.
- ARPAV. (2014). *Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria - Comune di Venezia*.
- ARPAV. (2018). *Qualità dell'Aria Provincia di Venezia - Relazione Annuale 2017*.
- ARPAV. (2019a). *Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto - prima rilevazione a scala regionale 2010-2016*.
- ARPAV. (2019b). *Qualità dell'Aria Provincia di Venezia Relazione Annuale 2018*.
- ARPAV. (2020). *Qualità dell'aria Provincia di Venezia - Relazione Annuale 2019*. <http://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/aria/riferimenti/documenti>.
- ARPAV. (2022). *Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria Comune di Venezia*.
- ARPAV. (2023a). *Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV) - Open Data*. <https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/atmosfera>
- ARPAV. (2023b). *Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria Comune di Venezia*.
- Bemporad, Elisabetta., Berard Simona, Campanari Sabrina, Ledda Alessandro, & Napolitano Paolo. (2020). *Polibromodifenileteri (PBDE) : microinquinanti organici : informazioni e dati per una gestione sicura*. INAIL.
- Cardoso, R. M., Becker, R. W., Jachstet, L. A., Scunderlick, D., Dallegrave, A., Ruiz-Padillo, A., & Sirtori, C. (2022). Qualitative evaluation of pharmaceuticals and metabolites in hospital effluent: Influence of sample preparation technique and outranking by environmental risk using the ELECTRE method. *Science of the Total Environment*, 834. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155119>
- Catrinu, M., & Eirik Nordgård Dag. (2009). Incorporating risk analysis and multi-criteria decision making in electricity distribution system asset management. In *Reliability, Risk, and Safety*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203859759.ch55>
- Cattani Giorgio, Di Menno di Bucchianico Alessandro, Fioravanti Guido, Gaeta Alessandra, Gandolfo Giuseppe, Lena Francesca, & Leone Gianluca. (2019). *Analisi dei trend dei principali inquinanti atmosferici in Italia (2008-2017)*.

- ChemSpider. (2024). *ChemSpider Search and share chemistry*.
<https://www.chemspider.com/>
- Chen, Y. (2022). Flood hazard zone mapping incorporating geographic information system (GIS) and multi-criteria analysis (MCA) techniques. *Journal of Hydrology*, 612.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128268>
- De Lauretis, Riccardo., Ilacqua, Michele., Romano, D., & APAT. (2003). *Emissioni di benzene in Italia dal 1990 al 2000*. APAT.
- ECHA. (2023). *European chemicals agency (ECHA)*. Information on Chemicals.
<https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals>
- Frignani, M., Bellucci, L. G., Carraroà, C., & Favotto, M. (2001a). *Accumulation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Sediments of the Venice Lagoon and the Industrial Area of Porto Marghera*.
- Frignani, M., Bellucci, L. G., Carraroà, C., & Favotto, M. (2001b). *Accumulation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Sediments of the Venice Lagoon and the Industrial Area of Porto Marghera*.
- Gambaro Andrea, Roman Marco, Gregoris Elena, & Barbante Carlo. (2016). *Environmental impacts research and smart monitoring strategy development focused on the DETOX Programme Technical Report*.
- Garfi, M., Ferrer-Martí, L., Bonoli, A., & Tondelli, S. (2011). Multi-criteria analysis for improving strategic environmental assessment of water programmes. A case study in semi-arid region of Brazil. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 665–675.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.007>
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 17, Issue 3). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Gregoris, E., Roman, M., Gambaro, A., & Barbante, C. (2018). Multi-criteria ranking of chemicals for toxicological impact assessments. *Environmental Impact Assessment Review*, 73, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2018.08.001>
- Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., & Rossini, P. (2005). Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice: Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International*, 31(7 SPEC. ISS.), 975–982.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.007>
- Guerzoni, S., Rossini, P., Sarretta, A., Raccanelli, S., Ferrari, G., & Molinaroli, E. (2007). POPs in the Lagoon of Venice: budgets and pathways. *Chemosphere*, 67(9), 1776–1785.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.085>
- Guerzoni Stefano, & Raccanelli Stefano. (2003). *Laguna ferita uno sguardo alla diossina e agli altri inquinanti organici persistenti (POP) a Venezia*.

- Hajkovicz, S. (2007). A comparison of multiple criteria analysis and unaided approaches to environmental decision making. *Environmental Science and Policy*, 10(3), 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.09.003>
- He, H., Malloy, T. F., & Schoenung, J. M. (2019). Multicriteria Decision Analysis Characterization of Chemical Hazard Assessment Data Sources. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 15(6), 895–908. <https://doi.org/10.1002/ieam.4182>
- IARC. (2023). *International Agency for Research on Cancer (IARC)*. List of Classifications. <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>
- ISPRA. (2018). *Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per suoli e acque sotterranee*. www.isprambiente.gov.it
- ISPRA. (2024). *Siti contaminati - Siti di Interesse Nazionale - SIN*. <https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/suolo-e-territorio/siti-contaminati/siti-di-interesse-nazionale-sin>
- Kierkegaard, A., Asplund, L., De Wit, C. A., McLachlan, M. S., Thomas, G. O., Sweetman, A. J., & Jones, K. C. (2007). Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows. *Environmental Science and Technology*, 41(2), 417–423. <https://doi.org/10.1021/es0619197>
- Kızıllkan, Y., Birinci, S., & Kıvanç Kaymaz, Ç. (2022). *Evaluation of nature parks according to Multi Criteria Decision Making Methods in nature-based tourism processes: Giresun-Turkey*. *Evaluation of nature parks according to Multi-Criteria Decision-Making Methods in nature-based tourism processes: Giresun-Turkey*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2315900/v1>
- LOD S.r.l. (2020). *Relazione tecnica e risultati per Ecoprogetto Venezia S.r.l. Valutazione numerica della dispersione*. www.ecoprogettovenetia.it
- Ministero della Salute. (2024). *PNRR - Salute*. <https://www.pnrr.salute.gov.it/portale/pnrrsalute/dettaglioBandiPNRRSalute.jsp?lingua=italiano&id=383>
- Ministero delle infrastrutture e dei trasporti. (2013). *Il monitoraggio Samanet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia - Anno 2013*. <http://magisacque.it>
- Ministero delle infrastrutture e dei trasporti. (2018). *Il monitoraggio Samanet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia - Anno 2018*. <http://magisacque.it>
- Ministero delle infrastrutture e dei trasporti - Magistrato alle acque. (2011). *Gli scarichi idrici e la qualità delle acque dell'area industriale di Porto Marghera*.
- Ngubane, Z., Bergion, V., Dzwaïro, B., Stenström, T. A., & Sokolova, E. (2024). Multi-criteria decision analysis framework for engaging stakeholders in river pollution risk management. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57739-y>
- ORION S.r.l. (2021). *Campagna di monitoraggio qualità dell'aria - Relazione di fine campagna Corso d'Opera con configurazione impiantistica corrispondente alla Fase 1 (impianto a regime) 01 aprile - 11 maggio 2021*. www.orion-srl.it

- Rossini, P., Guerzoni, S., Matteucci, G., Gattolin, M., Ferrari, G., & Raccanelli, S. (2005). Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Science of the Total Environment*, *349*(1–3), 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.011>
- Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., & Zancanaro, A. (2005). Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment International*, *31*(7 SPEC. ISS.), 959–974. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.006>
- Scazzola, R., Matteucci, G., Guerzoni, S., Chiamenti, E., Rossini, P., & Molinaroli, E. (2004). Evaluation of trace metal fluxes to soils in Hinterland of Porto Marghera industrial zone: Comparisons with direct measurements in the lagoon of Venice. *Water, Air, and Soil Pollution*, *153*(1–4), 195–203. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000019945.13182.b0>
- SNPA. (2020). *Sistema Nazionale per la Protezione dell’Ambiente (SNPA) - La qualità dell’aria in Italia. Edizione 2020*.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *EXS* (Vol. 101, pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- United Nations. (2013). *Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS)*. United Nations.
- WHO. (2000). *Air Quality Guidelines for Europe Second Edition*. World Health Organization.
- WHO. (2006). *Air quality guidelines : global update 2005 : particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide*. World Health Organization.
- Zona, A., Fazzo, L., Pasetto, R., Benedetti, M., Bruno, C., & De Santis, M. (2023). *Sesto rapporto S.E.N.T.I.E.R.I - Studio Epidemiologico Nazionale dei Territori e degli insediamenti Esposti a Rischio da Inquinamento* (Vol. 50). www.epiprev.it
- Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Pini, R., Scattolin, M., & Zaggia, L. (2007). Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, *55*(10–12), 529–542. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.09.024>

APPENDICE 1: FONTI

Tabella A-1 Elenco delle fonti consultate e considerate per il reperimento dei dati ambientali e la costruzione del dataset successivamente selezionato per la conduzione dell'analisi multicriterio.

<i>FONTE</i>	<i>TITOLO DELLO STUDIO</i>	<i>MATRICE</i>
(ORION S.r.l., 2021)	Campagna di monitoraggio qualità dell'aria - Ecoprogetto Venezia	Aria
(Rossini, Guerzoni, Molinaroli, et al., 2005)	Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants	Aria
(Guerzoni et al., 2005)	Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrialzone of Porto Marghera, Italy	Aria
(Rossini, Guerzoni, Matteucci, et al., 2005)	Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy	Aria
(Ministero delle infrastrutture e dei trasporti, 2013)	Il monitoraggio Samanet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia anno 2013	Aria
(Ministero delle infrastrutture e dei trasporti, 2018)	Il monitoraggio Samanet delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia anno 2018	Aria
(LOD S.r.l., 2020)	Relazione tecnica e risultati per Ecoprogetto Venezia S.r.l - Valutazione numerica della dispersione	Aria
(ARPAV, 2023a)	(ARPAV) - Open Data	Aria
(ARPAV, 2014)	Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria - Comune di Venezia	Aria
(ARPAV, 2022)	Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria Comune di Venezia	Aria
(ARPAV, 2010)	Microinquinanti organici in Provincia di Venezia - Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera - dicembre 2009	Aria
(ARPAV, 2014)	Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'Aria - Comune di Venezia	Aria
(ARPAV, 2020)	Qualità dell'Aria Provincia di Venezia Relazione Annuale 2019	Aria
(ARPAV, 2019b)	Qualità dell'Aria Provincia di Venezia Relazione Annuale 2018	Aria
(ARPAV, 2018)	Qualità dell'Aria Provincia di Venezia - Relazione Annuale 2017	Aria
(ARPAV, 2023)	Campagna di monitoraggio della qualità dell'aria scuola primaria Fratelli Bandiera di via Moranzani,	Aria
(ARPAV, 2019a)	Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto - prima rilevazione a scala regionale 2010-2016	Suolo

(Scazzola et al., 2004)	Evaluation of trace metal fluxes to soils in Hinterland of Porto Marghera industrial zone: Comparisons with direct measurements in the lagoon of Venice	Suolo
(Ministero delle infrastrutture e dei trasporti - Magistrato alle acque, 2011)	Gli scarichi idrici e la qualità delle acque dell'area industriale di Porto Marghera	Acqua
(Ministero delle infrastrutture e dei trasporti, 2018)	Laguna ferita uno sguardo alla diossina e agli altri inquinanti organici persistenti (POP) a Venezia	Acqua
(Guerzoni et al., 2007)	POPs in the Lagoon of Venice: budgets and pathways	Acqua, sedimenti e aria
(Zonta et al., 2007)	Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy)	sedimenti
(Frignani et al., 2001b)	Accumulation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Sediments of the Venice Lagoon and the Industrial Area of Porto Marghera	Sedimenti

APPENDICE 2: ANALISI DI SENSITIVITÀ PERICOLOSITÀ

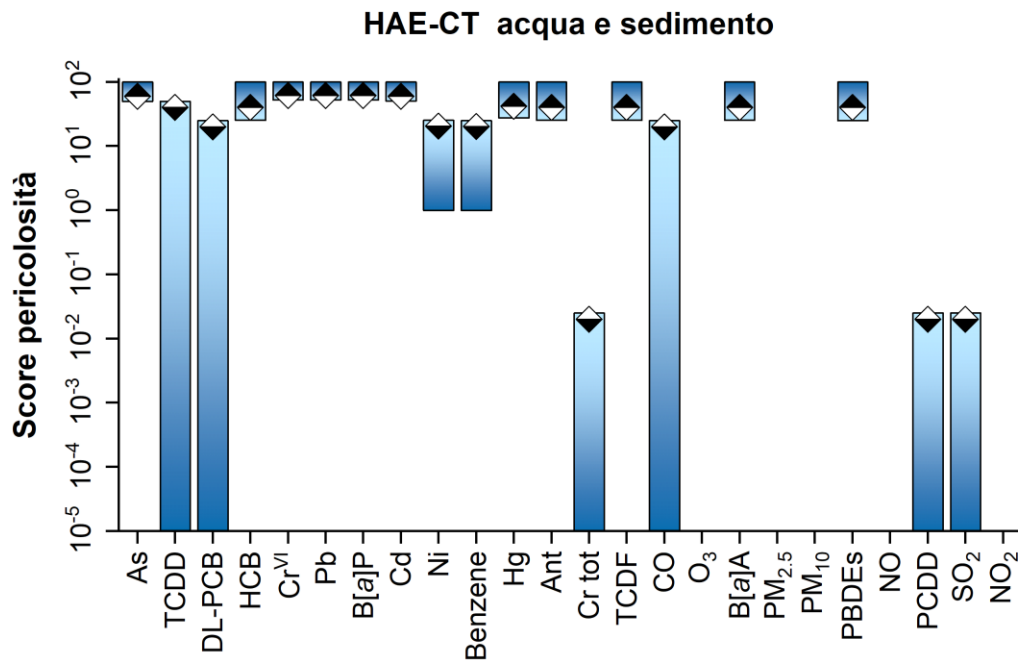


Figura A-1 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice acqua (TS_w) ottenuta dalla variazione del peso del criterio HAE-CT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

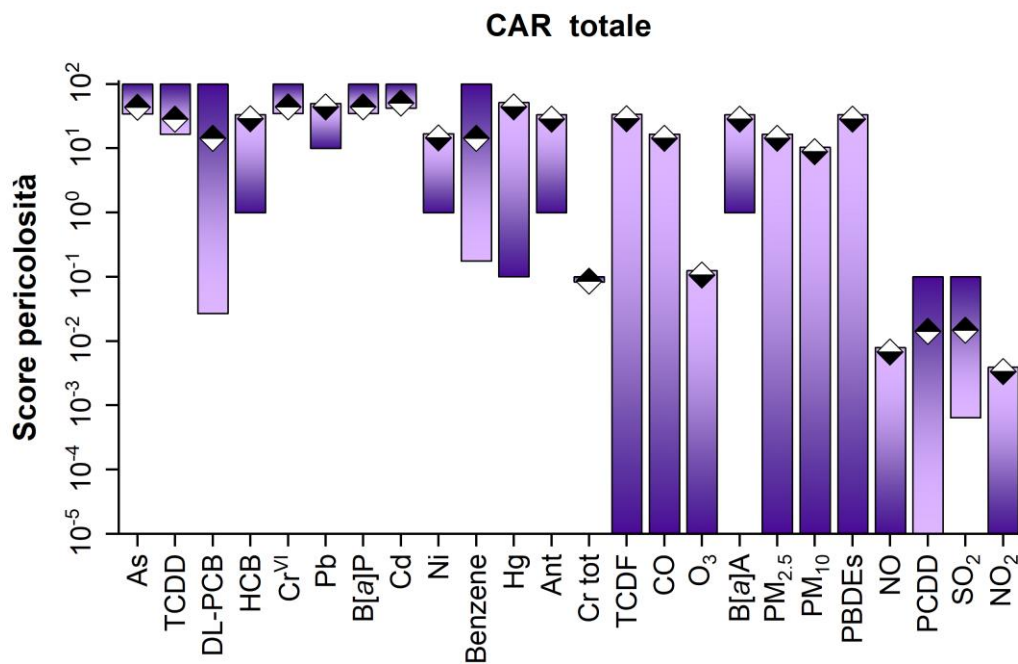


Figura A-2 Variazione dello *score* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio CAR per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

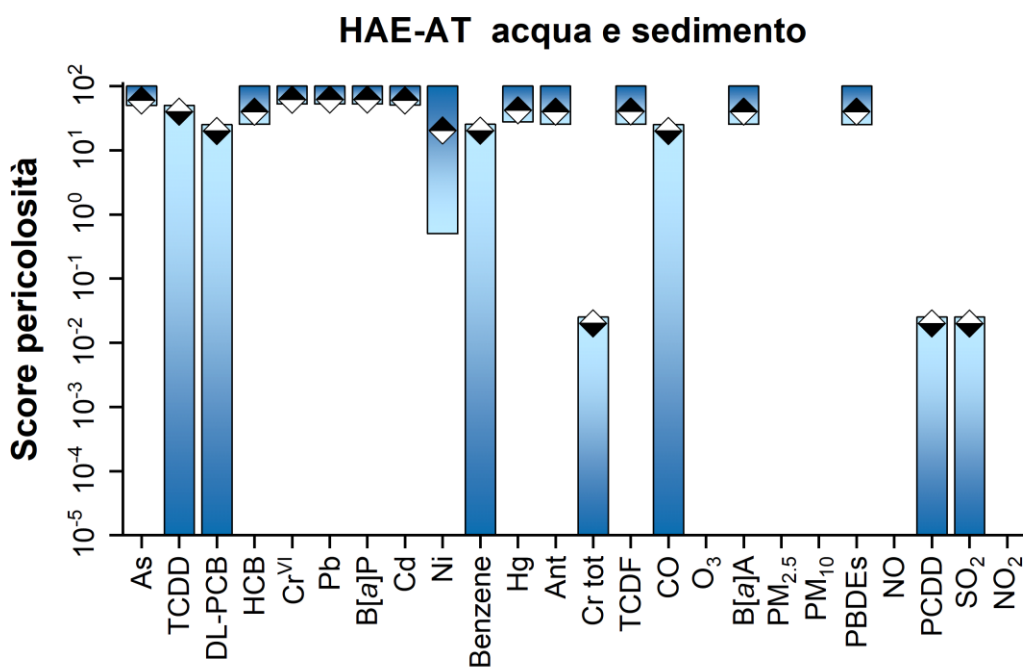


Figura A-3 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice acqua (TS_w) ottenuta dalla variazione del peso del criterio HAE-AT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

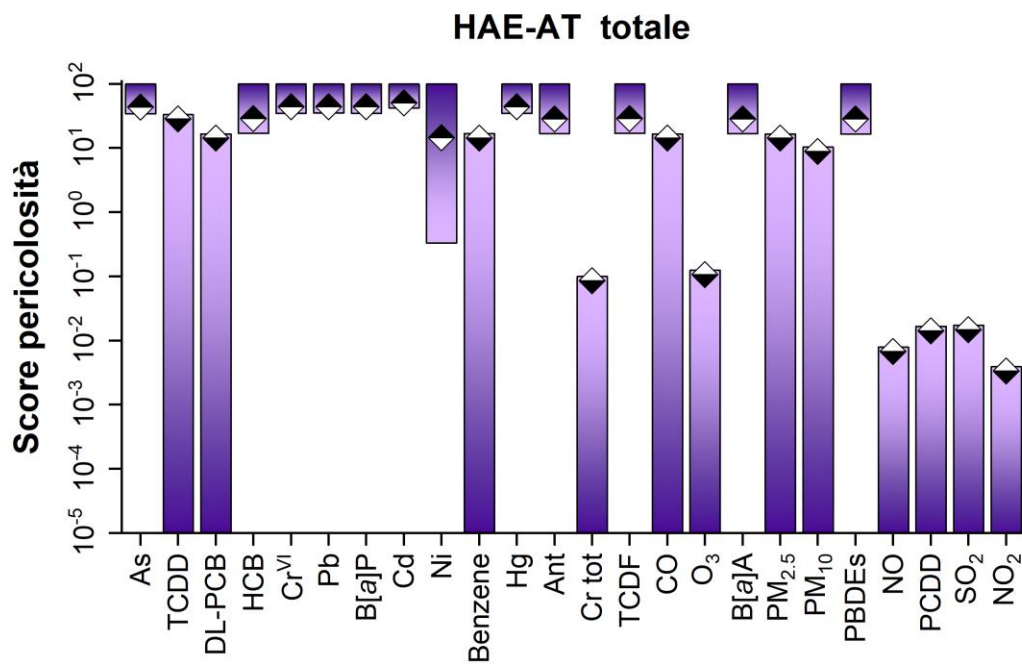


Figura A-4 Variazione dello *score* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio HAE-AT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

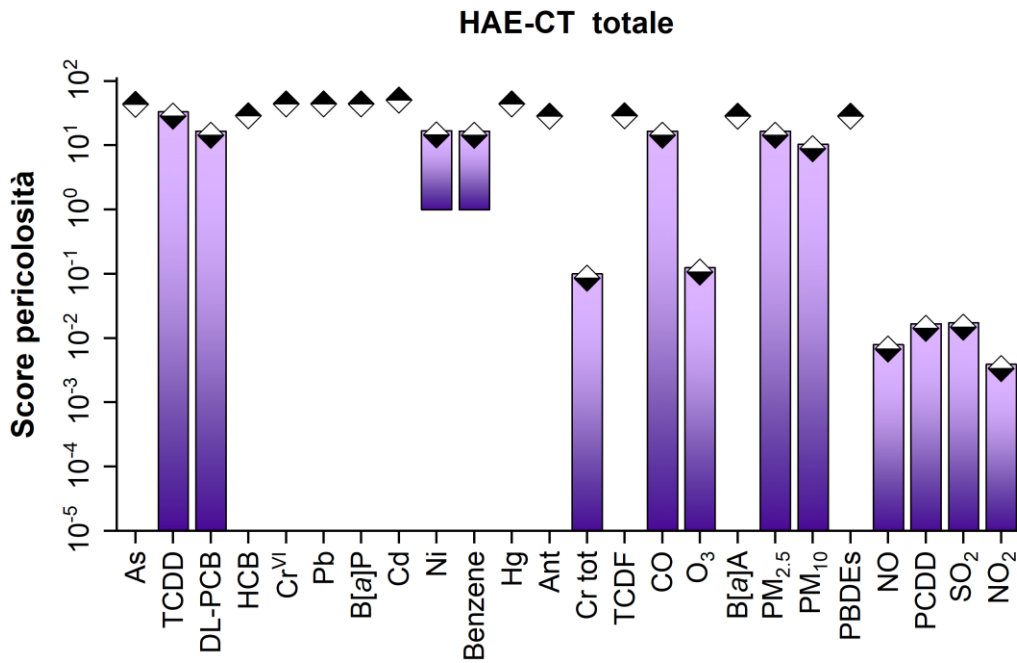


Figura A-5 Variazione dello *score* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio HAE-CT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

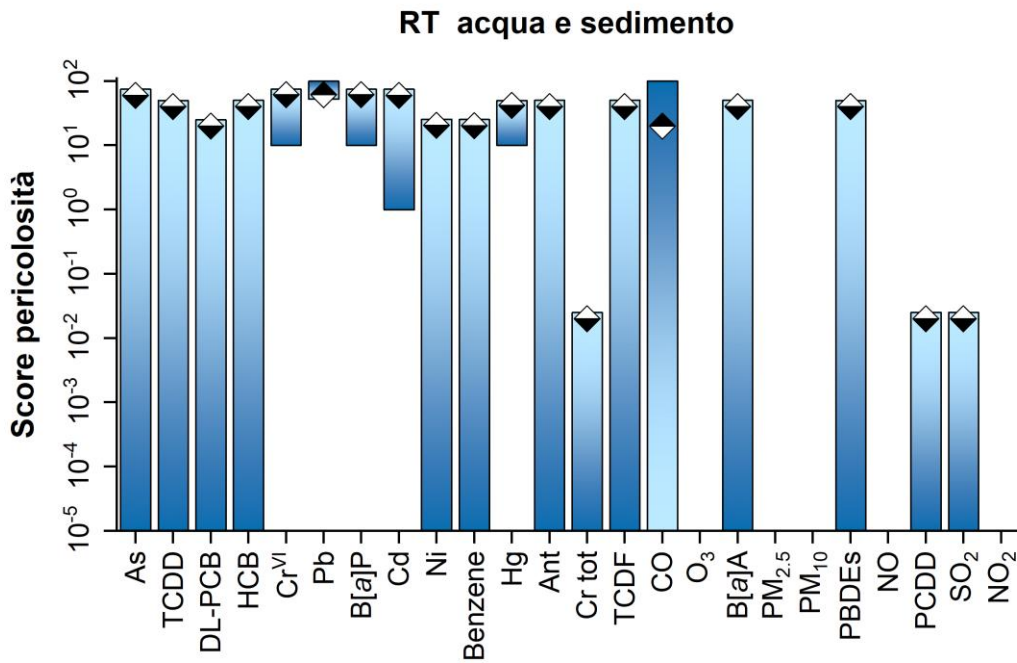


Figura A-6 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice acqua (TS_w) ottenuta dalla variazione del peso del criterio RT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

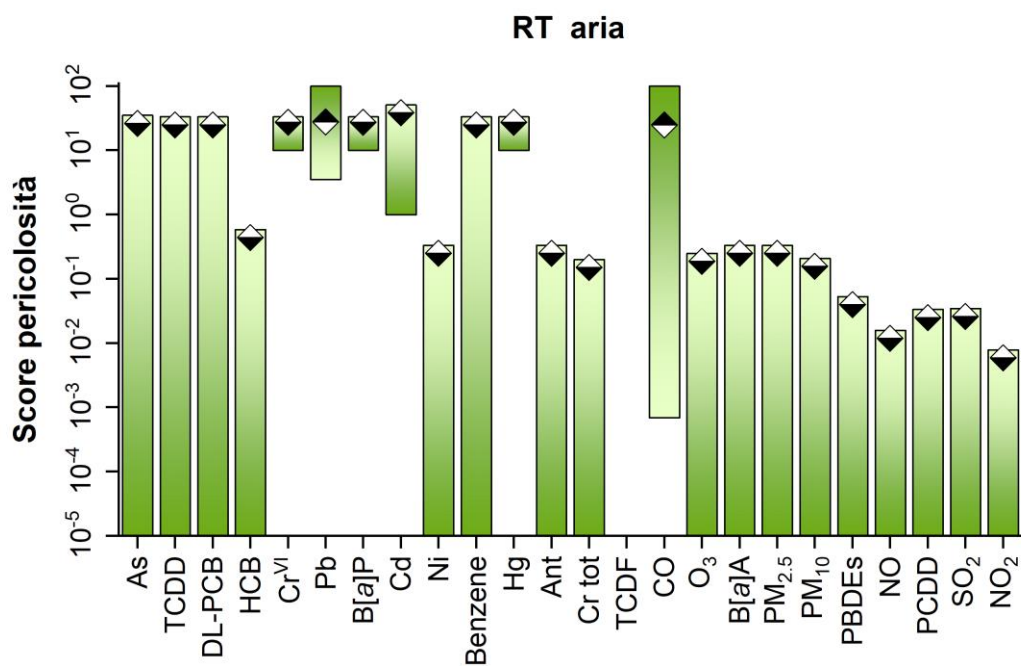


Figura A-7 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice aria (TS_a) ottenuta dalla variazione del peso del criterio RT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

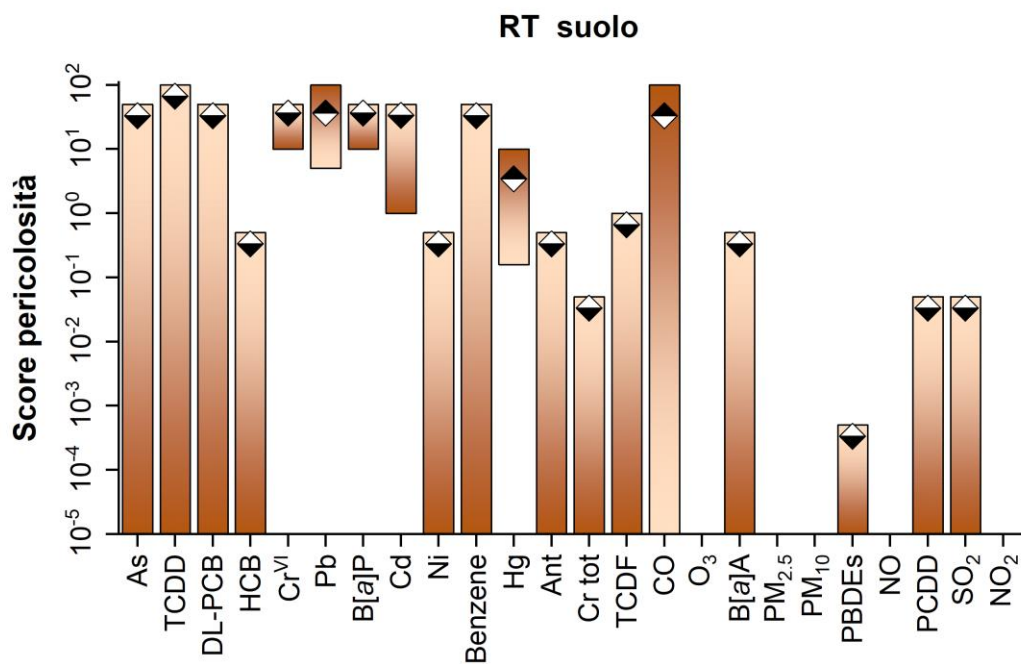


Figura A-8 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice suolo (TS_s) ottenuta dalla variazione del peso del criterio RT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice

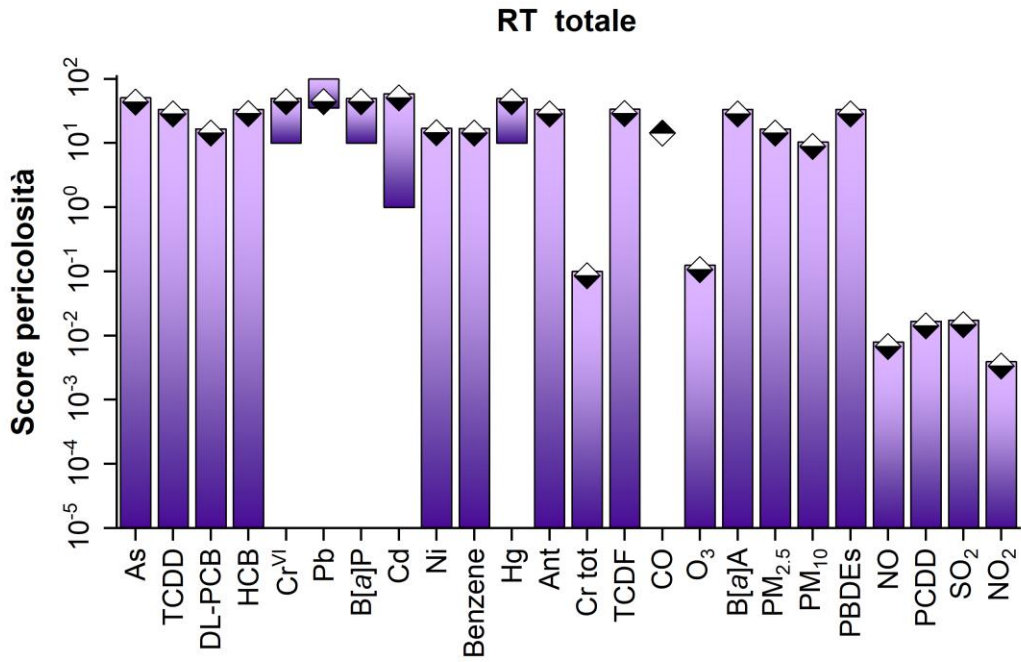


Figura A-9 Variazione dello *score* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio RT per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

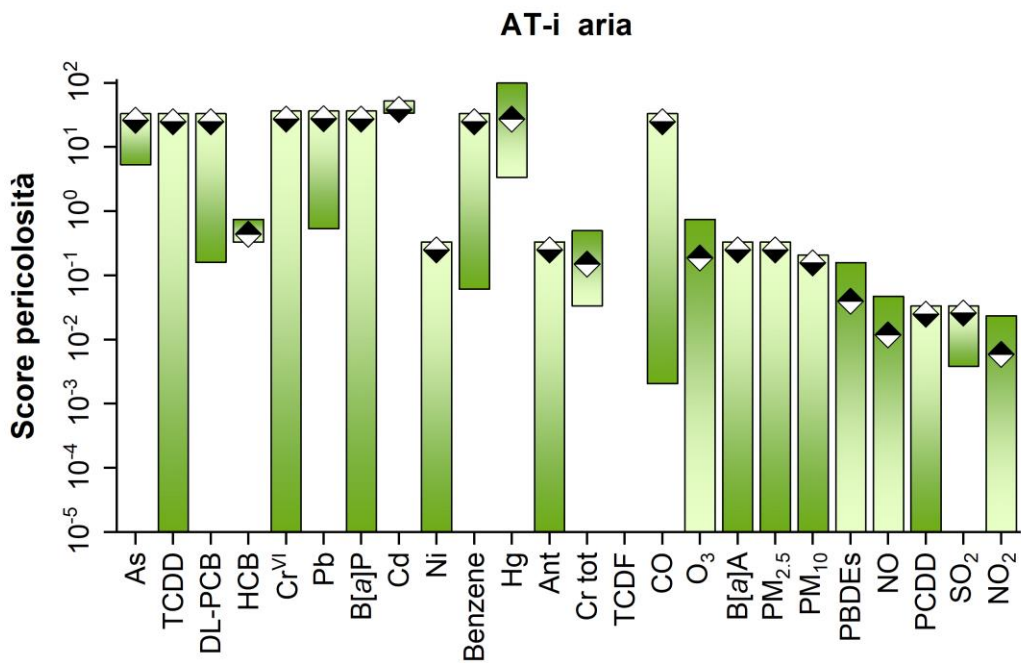


Figura A-10 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice aria (TS_a) ottenuta dalla variazione del peso del criterio AT-i per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

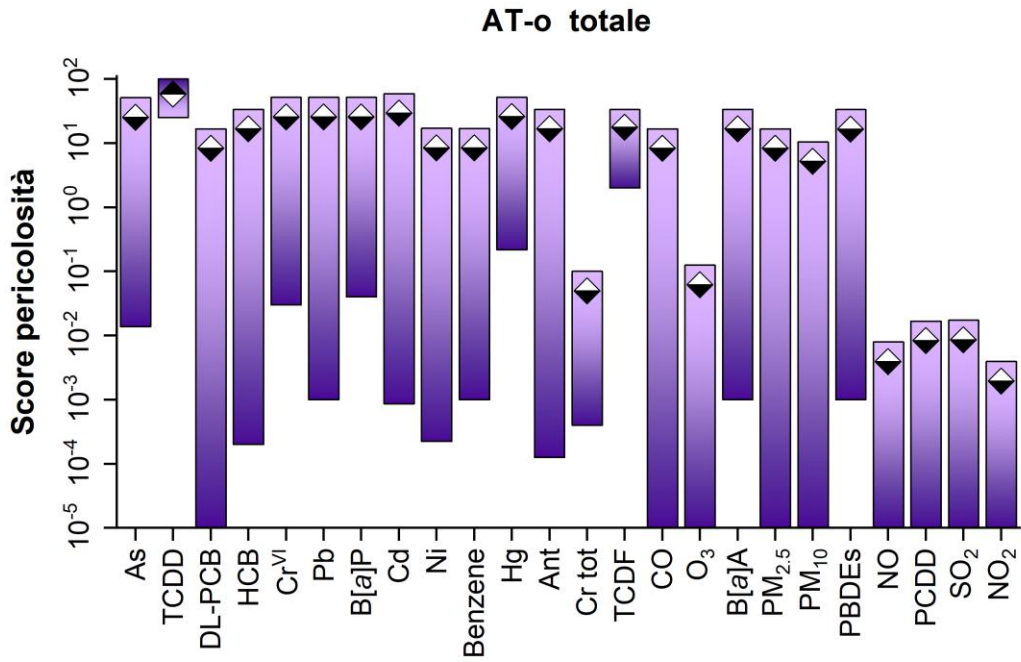


Figura A-11 Variazione dello *score* di pericolosità totale (GTS) dei vari inquinanti e classi ottenuta dalla variazione del peso del criterio AT-o per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità.

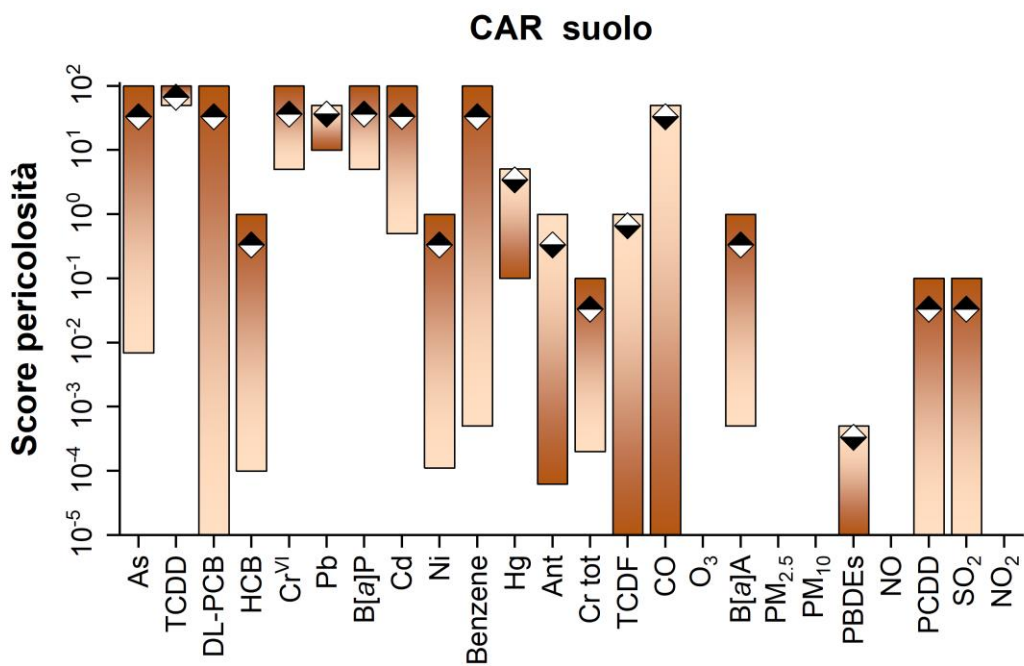


Figura A-12 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice suolo (TS_s) ottenuta dalla variazione del peso del criterio CAR per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

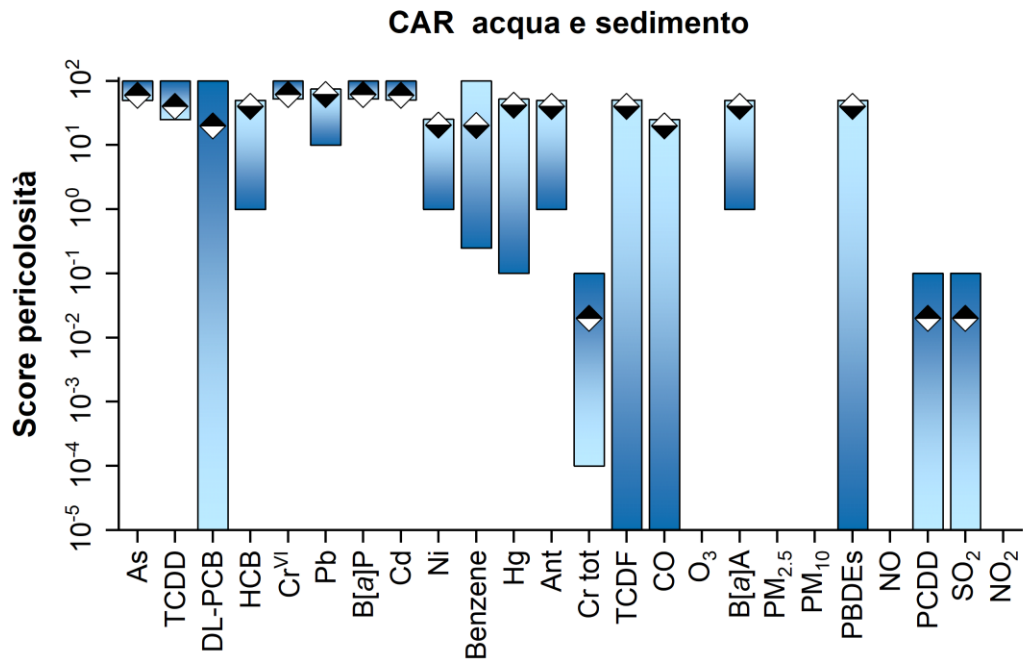


Figura A-13 Variazione dello *score* di pericolosità dei vari inquinanti e classi per la matrice acqua (TS_w) ottenuta dalla variazione del peso del criterio CAR per l'analisi di sensitività sui criteri di pericolosità di questa matrice.

APPENDICE 3: ANALISI DI SENSITIVITÀ ESPOSIZIONE

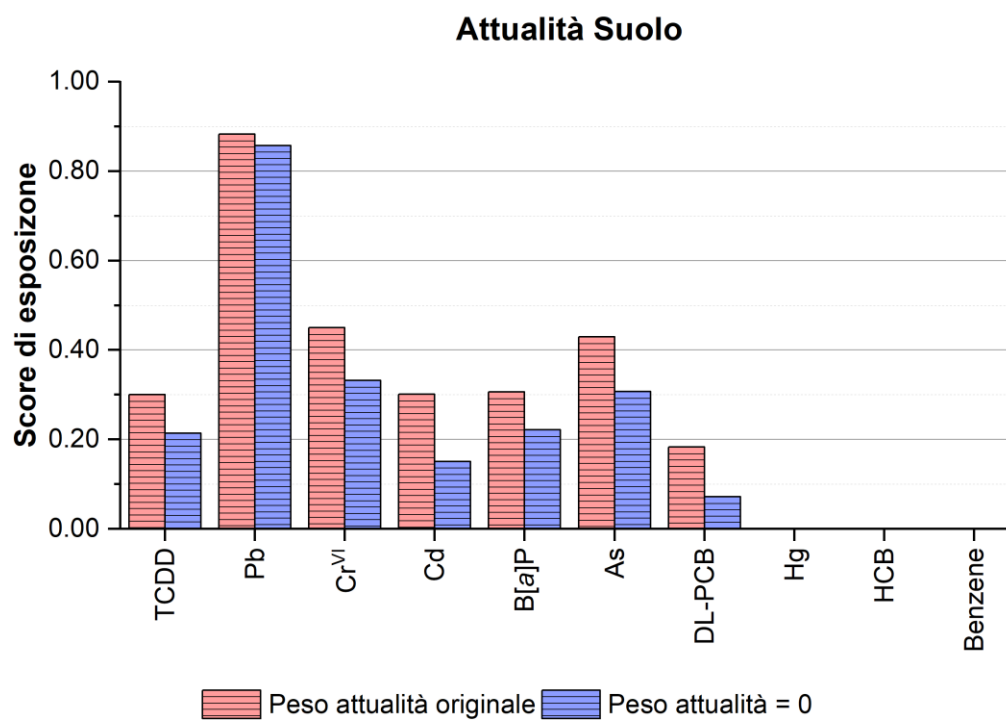


Figura A-14 ES degli inquinanti prioritari per la matrice suolo al variare del peso attribuito per il criterio di attualità degli studi.